Untersuchungen zur Wirkungsweise von Reformierkatalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Detlef Hollenberg
aus Duisburg

Düsseldorf 1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543910_0005

Untersuchungen zur Wirkungsweise von Reformierkatalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
D e t l e f H o l l e n b e r g
aus Duisburg

Düsseldorf 1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung: 24. April 1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1977 bis März 1980 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Baumgarten durchgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Baumgarten danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für zahlreiche förderliche Diskussionen im Verlauf der Untersuchungen.

Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus danke ich für die Bereitstellung von Institutseinrichtungen und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Frau U. Köhler danke ich für jederzeit freundlich gewährte Hilfe bei der Durchführung zahlreicher analytischer Bestimmungen und der Herstellung vieler Katalysatoren.

Herrn K.-P. Werner danke ich für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen.

Dem Fonds der chemischen Industrie gilt mein Dank für großzügige Förderung.

INHALTSVERZEICHNIS SEITE

1.	EINLEITUNG	3
2.	DER REFORMIERPROZESS	
2.1.	Zur Definition eines bifunktionellen Katalysators	6
2.2.	Reaktionen beim Reformierprozeß	7
2.3.	Thermodynamische Betrachtungen zum Reformierprozeß	14
3.	STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN DES KATALYSATORS	
3.1.	Die Platinkomponente	22
3.2.	Die Oxidkomponente	24
3.3.	Entwicklung eines neuen Oberflächenmodells	31
3.4.	Zur Acidität gemischter und modifizierter Aluminiumoxide	50
4.	DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN	
4.1.	Apparativer Aufbau	56
4.2.	Versuchsdurchführung	64
4.3.	Verwendete Gase und Kohlenwasserstoffe	66
4.4.	Herstellung der Katalysatoren	68
4.5.	Gaschromatographische Analyse	73
4.6.	Verweilzeit und Katalysatornutzungsgrad	76
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
5.1.	Untersuchungen zur selektiven Vergiftung der Katalysatorkomponenten bei verschiedenen Temperaturen	81
5.2.	Untersuchungen zur selektiven Vergiftung der oxidischen Komponente	102
5.3.	Untersuchungen zur Bestimmung des Reaktionsortes verschiedener Umsetzungen auf der Oxidkomponente	

5.3.1.	durch Veränderung der Acidität	105
5.3.2.	durch Veränderung der Calcinierungs-temperatur	131
5.3.3.	durch Veränderung der Ausheiztemperatur	136
5.3.4.	durch Veränderung des Ausheizgases	145
5.4.	Erstellung eines vollständigen Reaktionsschemas der Reformier-reaktion beim Einsatz von n-Hexan	160
5.5.	Hinweise auf eine Aktivitätsver-teilung der reaktiven Zentren auf Aluminiumoxid	175
5.6.	Untersuchungen zum wechselseitigen Einfluß von Platin und Oxid-komponente	182
6.	ZUSAMMENFASSUNG	199
Bedeutung der verwendeten Symbole und Abkürzungen		201
Literaturverzeichnis		202
Lebenslauf		209

1. EINLEITUNG

Von allen weltweit hergestellten Katalysatoren werden etwa 60 % in der Mineralölindustrie verwendet. Unter diesen stellen die amorphen Aluminiumsilikate den Hauptanteil. Ihnen folgen Trägerkatalysatoren wie Platin auf Aluminiumoxid oder Mischkatalysatoren wie Cobalt-Molybdän auf Aluminiumsilikaten. Die ersteren werden beim Reformierprozeß zur Konversion wenig klopffester Kohlenwasserstoffe in klopffestere eingesetzt, die letzteren dienen insbesondere zur Entschwefelung des Rohöls. Beiden Reaktionen wird in Zukunft - durch ein geschärftes Umweltbewußtsein - noch steigende Bedeutung zukommen, da damit zu rechnen ist, daß auch andere Länder strengere gesetzliche Bestimmungen über den Bleizusatz und die Schwefeldioxidemission einführen. Während in der Bundesrepublik seit dem 1.4.1976 nur noch 0,15 g Blei je Liter Kraftstoff zugesetzt werden darf, sind es in unseren Nachbarländern wie Belgien und Holland noch 0,84 g/l.

Den Raffinerien fallen bei der Rohölaufbereitung im wesentlichen zwei Aufgaben zu. Zum einen muß der Siedebereich der im Rohöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe an die vom Markt verlangten Bereiche angepaßt werden, zum anderen muß den Qualitätsanforderungen des Marktes Rechnung getragen werden. Das Rohöl besteht etwa zur Hälfte aus schwerem Heizöl und Bitumen (Siedebereich $> 350^{\circ}C$), wovon der Markt aber nur etwa 60 % aufnimmt. Die restlichen 40 % werden durch thermisches oder katalytisches Cracken in leichtes Heizöl (Siedebereich 200 - $350^{\circ}C$), Dieselöl (150 - $220^{\circ}C$) und Motorbenzin (75 - $170^{\circ}C$) überführt. In geringem Umfang entstehen auch Gase und Petrolkoks (1).

Man arbeitet meist im Wirbelschichtverfahren bei 525-550°C und 2 - 4 bar. Als Katalysatoren dienen die schon erwähnten amorphen Aluminiumsilikate (2). Außer durch Cracken lassen sich noch durch Alkylierungs- und Polymerisationsreaktionen von C_3-C_4-Olefinen Motorbenzine herstellen. Besonders klopffeste Benzine werden durch Reformieren und Isomerisieren erhalten. Bei dem letzten Verfahren werden schon relativ saubere C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe eingesetzt um bei möglichst tiefer Temperatur (250°C) möglichst hoch verzweigte und damit besonders klopffeste Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Als Katalysatoren dienen hier Aluminiumchlorid und H_2SO_4/HF Mischungen. Das klassische Verfahren zur Benzinveredelung ist aber das Reformieren, das je nach Betreiber und Entwickler unterschiedliche Namen erhalten hat: Platforming (UOP), Ultraforming (Standard Oil Co.), Catforming (Atlantic Richfield), Powerforming (Esso Research and Eng. Co.) und Rheniforming (Chevron Research Co.) um nur einige zu nennen. Hierbei werden die Betriebsbedingungen und die Katalysatorzusammensetzung sowohl den Marktanforderungen wie den bei den einzelnen Firmen zur Verfügung stehenden Rohölen angepaßt. Arbeitet man bei niedrigen Drucken (Low Pressure Catalytic Reforming) etwa 13 - 20 bar (480 - 520°C, 2 - 5 Mol H_2 pro Mol Kohlenwasserstoff), erhält man ein Reformat mit besonders großem Aromatenanteil. Die Prozeßperiode beträgt jedoch nur einige Tage. Der Prozeß wird aber wirtschaftlich, da die Kunststoff- und Farbenindustrie einen großen Teil ihres Aromatenbedarfs hier decken kann. Die Standzeit des Katalysators läßt sich auf 6 - 9 Monate verlängern, wenn der Druck auf 15 - 40 bar erhöht und die Wasserstoffmenge pro Mol Kohlenwasserstoff verdoppelt wird. Der Katalysator (Pt/Al_2O_3) wird in Form von Pellets im Festbett eingesetzt.

Seitdem es gelungen ist, die Entmischung von Platin-Rheniumlegierungen auf dem Träger zu vermeiden, lassen sich die Prozeßperioden beim Niederdruckverfahren auf einige Monate und beim Hochdruckverfahren auf etwa zwei Jahre verlängern. Der Zusatz von Iridium zum Platin erlaubt eine beträchtliche Senkung des Betriebsdruckes (3,4).

Trotz langjähriger Bemühungen und intensiver Forschung seit der Einführung des ersten Platin-Aluminiumoxid-Kontaktes durch V. Haensel (5) im Jahre 1949 sind die Mechanismen der beim Reformierprozeß ablaufenden Reaktionen immer noch nicht völlig geklärt. Hierbei dürfte die Komplexität der ablaufenden Reaktionen und die Fülle von Parametern, die das System verändern eine besondere Rolle spielen. Deshalb wurde in dieser Arbeit versucht, mit Hilfe von Modellkohlenwasserstoffen, die der jeweiligen Fragestellung angepaßt waren, Entkoppelung eines Teils der ablaufenden Reaktionen - etwa durch Einsatz des reinen Trägers - und durch Verzicht auf vollständige Information bei einzelnen Fragestellungen den Gesamtprozeß so zu zerlegen, daß sich bei Aufaddition aller Teilergebnisse ein geschlossenes Bild des Reformierprozesses zeigen sollte.

2. DER REFORMIERPROZESS

2.1. Zur Definition eines bifunktionellen Katalysators

Das Kernproblem bei der Herstellung von Metallkatalysatoren ist zum einen das Erzielen einer hohen Oberfläche zum anderen die Erhaltung dieser Oberfläche, da die Sintertemperaturen der Metalle meist sehr niedrig sind. In der Regel liegen die Sintertemperaturen bei einem Drittel der Schmelztemperaturen (4). Daher hat man die Metalle schon relativ früh auf oxidische Träger möglichst großer Oberfläche (Al_2O_3,SiO_2) niedergeschlagen, um ein Zusammenwandern der Metallcluster durch Oberflächendiffusion zu vermeiden. (Das diese Oberflächendiffusion trotzdem in verschiedener Weise stattfinden kann, soll später noch in 5.6 gezeigt werden). Reagiert das Edukt nur auf dem Metall bei völlig inertem Träger, so liegt monofunktionelle Katalyse vor. Entsteht aber auf der Komponente 1 - beim Reformierprozeß das Metall - ein Zwischenprodukt, das erst auf der Komponente 2 - beim Reformierprozeß das Oxid - reagieren kann, so liegt bifunktionelle Katalyse vor.

$$A \xrightarrow{\text{Metall}} B \xrightarrow{\text{Oxid}} C$$

Der Beweis, daß B als echtes Zwischenprodukt auftritt, wurde von Weisz (6,7) geführt. Weisz hat Metall, das auf inaktivem Träger niedergeschlagen war, von aktivem Oxid räumlich getrennt und trotzdem das Produkt C erhalten. Beim Reformierprozeß wird das Problem zusätzlich kompliziert, da einige der Reaktionen parallel zum bifunktionellen Mechanismus direkt auf dem Metall ablaufen können, wie Anderson und Baker bei Umsetz-

ungen an Platinfilmen festgestellt haben (8).

$$A \xrightarrow{\text{Metall}} C$$

Vor einer weiteren Beschreibung des Katalysators sollen daher die Fülle der beim Reformierprozeß ablaufenden Konkurrenz- und Folgereaktionen vorgestellt, sowie mit Hilfe thermodynamischer Daten die günstigsten Prozeßbedingungen diskutiert werden.

2.2. Reaktionen beim Reformierprozeß

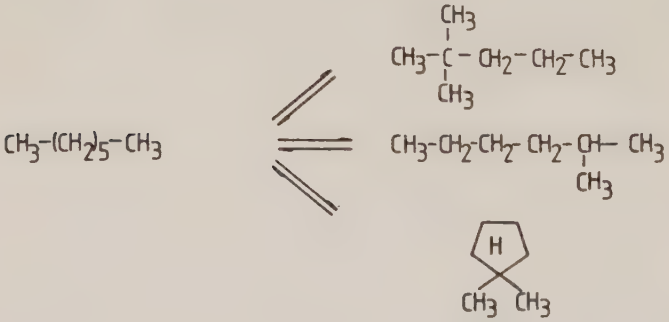
Im allgemeinen werden sieben verschiedene Reaktionen angegeben, zu denen im folgenden je ein Beispiel aufgeführt werden soll:

1.) Dehydrierung von Cyclohexanen zu Aromaten

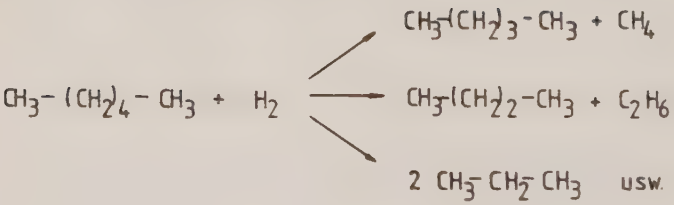
2.) Dehydroisomerisierung von Alkylcyclopentanen zu Aromaten

3.) Dehydrocyclisierung von Paraffinen zu Aromaten

4.) Isomerisierung und Cyclisierung von Paraffinen zu Isoalkanen und Alkylcyclopentanen



5.) Hydrierende Spaltung



6.) Dealkylierung

7.) "Koksbildung"
Abscheidung kohlenstoffreicher Polykondensations- und Polymerisationsprodukte

Die Dehydrierung von Cyclohexan zu Aromaten ist von Sinfelt, Hurwitz und Shulman (9) am Beispiel der Methylcyclohexandehydrierung zu Toluol an einem Platin-Aluminiumoxidkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff im Bereich von 315-372°C und Drucken zwischen 1,4 und 6,3bar untersucht worden. Danach sollte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Desorption des gebildeten Toluols vom Platin sein.
Balandin hat bei Untersuchungen zur Dehydrierung von Cyclohexan an Platin festgestellt, daß die Reaktion schon bei Drucken zwischen 0,01 und 1atm als Reaktion 0. Ordnung zu beschreiben ist (10). Cyclohexen und Cyclohexadien sind wie von Germain (11) gezeigt wurde nur schwer nachzuweisen, so daß der Entzug der H-Atome durch den Katalysator sehr schnell erfolgen muß.
Das zweite Beispiel, die Dehydroisomerisierung von Methylcyclopentanen zu Aromaten, ist eine der Reaktionen an der Weisz (6,7) die wesentlichen Eigenschaften bifunktioneller Katalysatoren zeigen konnte, daß nämlich eine Kontaktkomponente wesentliche Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit der anderen Kontaktkomponente ist und das eine echte Zwischenverbindung gebildet wird. Bei getrenntem Einsatz von Platin (auf inertem SiO_2) und saurem Aluminiumsilikat findet keine Dehydroisomerisierung statt. Erst nach Mischen der Metallkomponente mit der sauren Komponente erhält man einen befriedigenden Umsatz von Methylcyclopentan zu Benzol. Hierbei muß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion auf dem Oxid sein, da nach Untersuchungen von Sinfelt, Hurwitz und Rohrer (12) auf einem Platin-Aluminiumoxid-Katalysator die Reaktions-

geschwindigkeit unabhängig von der Platinmenge ist, so daß das folgende Reaktionsschema als gesichert angesehen werden darf:

Spätere Untersuchungen von Lester (13) und Barron (14) zeigten, daß es außer diesem bifunktionellen Weg noch einen zweiten nur durch Platin katalysierten Weg für die Dehydroisomerisierung gibt. Lester benutzte hierfür einen halogenfreien Platin-Aluminiumoxidkontakt dessen Oxidkomponente durch Behandeln mit Kaliumcarbonatlösung speziell deaktiviert war, während Barron ganz ohne Oxid mit Platinfilm gearbeitet hat. Dieser Reaktionsweg ist aber für den Reformierprozeß von untergeordneter Bedeutung wie Silvestri et al. (15) durch Vergiftungsexperimente gezeigt haben. Vergiftung der oxidischen Komponente brachte eine fast quantitative Unterdrückung der Benzolbildung. Diese Untersuchungen wurden dabei unter typischen Reformierbedingungen durchgeführt (482^{o}C und 35bar).

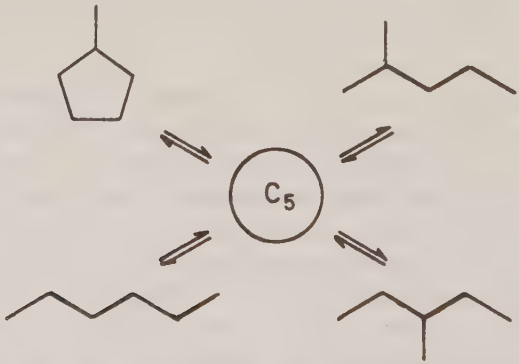
Für die Dehydroisomerisierung von Paraffinen zu Aromaten scheint die direkte Bildung des Sechsringes auf dem Platin der bedeutendere Reaktionsweg zu sein (16-19). Silvestri, Naro und Smith (20) konnten jedoch bei der Umsetzung von n-Heptan an einem gemischten Katalysator (aus Platin auf Aktivkohle und halogenfreiem Aluminiumoxid) zeigen, daß die Sechsringbildung auch parallel zur Umsetzung auf dem Platin auf dem Oxid erfolgt. Die Autoren konnten allerdings nichts darüber aussagen, ob die Sechsringbildung direkt oder über die Aufweitung eines primär gebildeten Fünfringes abläuft. Für die Reaktion von Hexan zu Benzol hat Höffkes (21) als erster

quantitativ angeben können, wieviel Prozent der Benzolbildung direkt auf dem Platin erfolgt und wieviel Prozent über die Ringaufweitung auf dem Oxid und anschließender Dehydrierung auf dem Platin gebildet wird. Je nach Vorbehandlung des Kontaktes (Halogenkonzentration des Aluminiumoxids, Platinfläche) fand er, daß zwischen 24 und 92% der Benzolbildung auf dem Platin erfolgt. Durch vergleichende Betrachtungen des Deaktivierungsverhaltens der Zentren, die für die Ringaufweitung verantwortlich sind, mit den Isomerisierungszentren, konnte er eindeutig schließen, daß beide Zentrenarten identisch sein müssen. Unter der Annahme, daß die Isomerisierung von Olefinen über intermediär gebildete Carbeniumionen abläuft, ergibt sich für die Ringaufweitung folgendes Reaktionsschema, wie es für die Umkehrreaktion (Cyclohexen zu Methylcyclopenten) von Pines and Haag (22) schon vorgeschlagen worden ist:

Für die Isomerisierung von Alkanen zu Isoalkanen wurde ursprünglich eine alleinige Wirksamkeit des bifunktionellen Mechanismus angenommen. Die Alkane sollten auf dem Platin zu Alkenen dehydriert werden, diese Alkene sollten sich über einen Carbeniummechanismus oder über einen Cyclisierungs-Spaltmechanismus (23) zu Isoalkenen umlagern. Auf dem Platin sollten die Isoalkene wieder aufhydriert werden. Als erster zeigte Barron 1953 (24), daß sich n-Hexan auch auf reinem Platin, das auf Aktivkohle aufgetragen war, isomerisierte. Da bei Einsatz von oxidischen Trägerkatalysatoren die Ausbeute an Isohexanen bei konstanter Säurestärke des Oxids eine Funktion der aufgebrachten Platinmenge war, konnte dieser Reaktionsweg im Gegensatz zur Dehydroisomeri-

sierung von Alkylcyclopentanen nicht vernachlässigbar sein. Auch hier konnte Höffkes (21) als erster durch selektive Vergiftungsexperimente den Anteil beider Reaktionswege bestimmen.

Den Reaktionsmechanismus der direkten Isomerisierung von Alkanen zu Isoalkanen auf Platin haben besonders Gault et al. (25-27) untersucht. Danach verläuft die Isomerisierung von Alkanen mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen in der Kette über die intermediäre Bildung eines Fünfringes, da unabhängig davon, ob Hexan, 2-Methylpentan oder 3-Methylpentan als Einsatzprodukt gewählt wird, stets die gleichen ursprünglichen Produktverhältnisse entstehen wie beim Einsatz von Methylcyclopentan. Dabei werden die Bindungen des entstehenden Fünfringes offensichtlich in statistischer Weise gebrochen, da n-Hexan, 2-Methylpentan und 3-Methylpentan stets etwa im Verhältnis 2:2:1 gebildet werden. Gault gibt folgendes Reaktionsschema an:



Nach diesem Reaktionsschema können beim Einsatz von n-Hexan auf dem Platin offensichtlich keine Dimethylbutane, also mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe, entstehen, was mit den Ergebnissen anderer Autoren gut

übereinstimmt (21).

Die Spaltreaktionen der Alkane und Cycloalkane können sowohl auf dem Träger, allerdings bei recht scharfen Bedingungen (28,29) und auf der metallischen Komponente alleine (30), als auch nach einem bifunktionellen Mechanismus erfolgen (6). Die Spaltproduktverteilung unterscheidet sich dabei sehr stark. Bei Reaktion auf dem Träger findet die Spaltung im wesentlichen in der Mitte des Moleküls statt, während bei der Hydrogenolyse auf dem Metall das Molekül im wesentlichen von den endständigen Gruppen her zerlegt wird. So finden Ciapetta und Hunter (31) bei der Spaltung von Heptan auf einem chlorierten Platin-Aluminiumoxid-Kontakt folgende Spaltproduktverteilung $C_3 \approx C_4 > C_5 \approx C_2 > C_6 \approx C_1$, während Sinfelt (30) für die Spaltung von Heptan auf einem reinen Platinkontakt folgende Spaltproduktverteilung in Molprozent angibt C_1 (31%), C_2 (13%), C_3 (17%), n-C_4 (16%), n-C_5 (9%), n-C_6 (14%). Platin gehört bei dieser Hydrogenolysereaktion noch zu den wenig selektiven Metallen. Bei einem Palladium-Aluminiumoxid-Kontakt findet überhaupt keine Bindungsspaltung mehr in der Molekülmitte statt. Bei vergleichbaren Bedingungen findet man hier folgende Spaltproduktverteilung C_1 (46%), C_2 (4%), C_3 (0%), n-C_4 (0%), n-C_5 (4%) und n-C_6 (46%).

Über die beim Reformierprozeß möglichen Reaktionsmechanismen liegen zwei zusammenfassende Artikel vor für die Zeit bis 1964 von J.H. Sinfelt (32) und für die Zeit bis 1971 der schon zitierte Artikel von F.G. Ciapetta (3).

2.3. Thermodynamische Betrachtungen zum Reformierprozeß

Die Abbildungen 1 bis 6 geben die Lagen der thermodynamischen Gleichgewichte für die hydrierende Spaltung, für Isomerisierungen, sowohl von Alkanen und von Alkenen, sowie für Ringaufweitungsreaktionen, die ja auch Isomerisierungen darstellen, und für Dehydrierungs- wie Dehydrocyclisierungsreaktionen an.
Die Abbildungen 1-3 und 5 sind der Arbeit von Wiesner (33), Abbildung 6 ist der Arbeit von Weisz (7) entnommen. Die Gleichgewichtslagen der Ringisomerisierung (Abbildung 4) sind aus thermodynamischen Daten (34) errechnet worden.

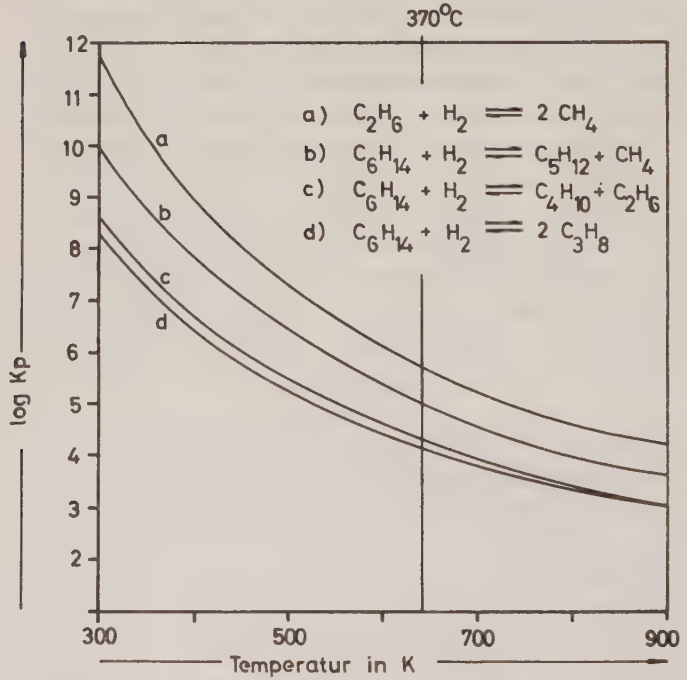
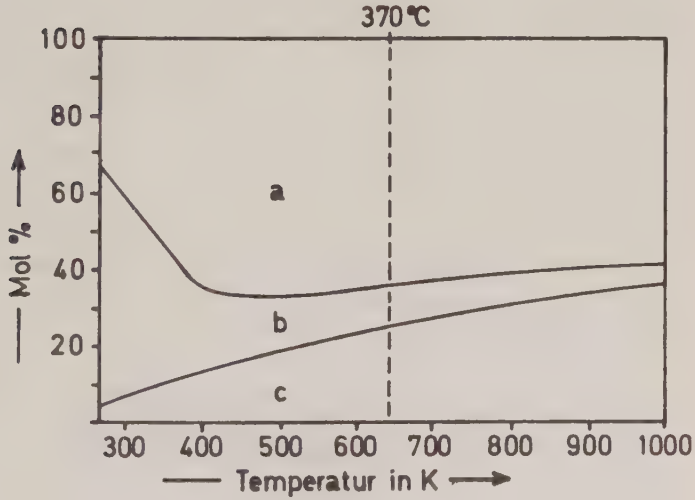


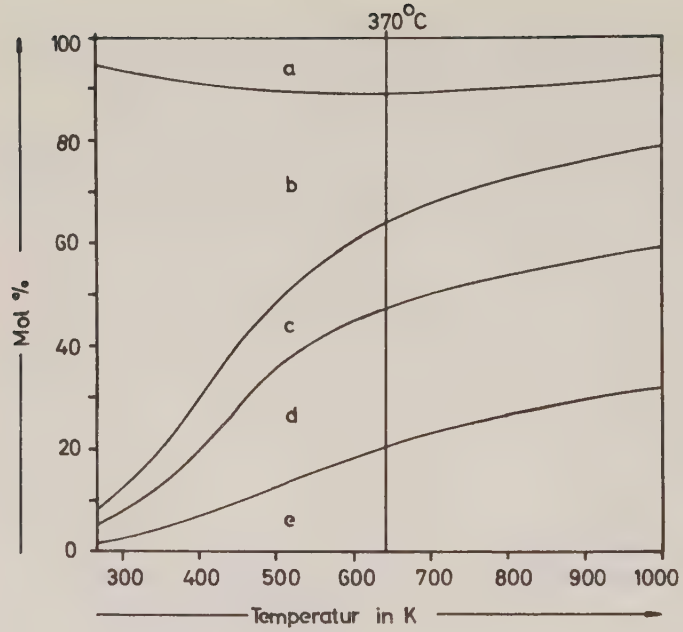
Abbildung 1: Gleichgewichtskonstanten der hydrierenden Spaltung als Funktion der Temperatur

Abbildung 1 zeigt deutlich, daß bei allen vorkommenden Spaltreaktionen die Gleichgewichtslage stark zu den Spaltprodukten verschoben ist, dabei sind die Kp-Werte um so kleiner, je weiter die C-C-Bindungsspaltung in der Mitte des Moleküls liegt (b-d). Bis auf Methan sind alle anderen Verbindungen thermodynamisch instabil (a), so daß ein vollständiger Zerfall in die Elemente möglich wäre. Dieser Zerfall, der zur Koksbildung und damit zur Deaktivierung des Kontaktes führen würde, ist aber nach Untersuchungen von Wiesner (33) sehr langsam.



a) 2-Methylbutan
b) 2,2-Dimethylpropan
c) n-Pentan

Abbildung 2 a: Gleichgewichtskonzentrationen der Pentane als Funktion der Temperatur

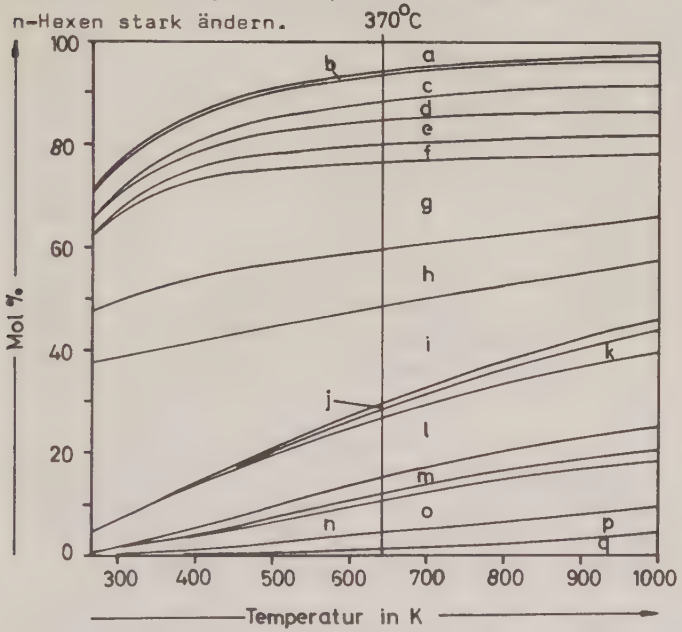


a) 2,3-Dimethylbutan
b) 2,2-Dimethylbutan
c) 3-Methylpentan
d) 2-Methylpentan
e) n-Hexan

Abbildung 2 b: Gleichgewichtskonzentrationen der Hexane als Funktion der Temperatur

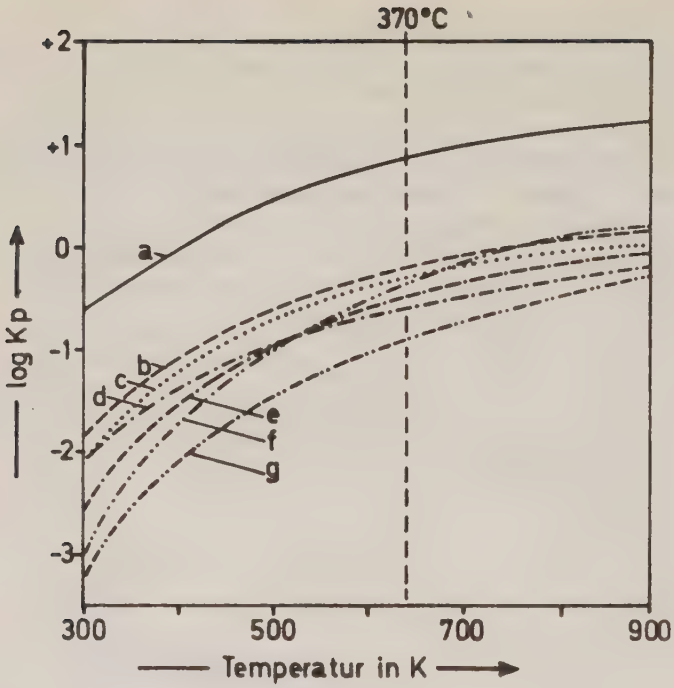
Die Abbildungen 2a und 2b zeigen, daß bei der Isomerisierung von Alkanen mit steigender Reaktionstemperatur eine Zunahme der wenig klopffesten n-Paraffine

zu erwarten ist. Die Zunahme an geradkettigen und einfach verzweigten Kohlenwasserstoffen geht zu Lasten der besonders klopffesten " Neokohlenwasserstoffe ". Anders ist es bei den Alkenen. Das 3,3-Dimethylbuten-1 ist über dem gesamten Temperaturbereich nur wenig vorhanden. Daher muß sich das Verhältnis von 2,2-Dimethylbutan zu 2,3-Dimethylbutan beim Einsatz von n-Hexan gegenüber dem Verhältnis von 3,3-Dimethylbuten-1 zur Summe aus den 2,3-Dimethylbutenen beim Einsatz von n-Hexen stark ändern.



a) 2,3-Dimethylbuten-(2)
b) 3,3-Dimethylbuten-(1)
c) 2,3-Dimethylbuten-(1)
d) 2-Äthylbuten-(1)
e) trans-4-Methylpenten-(2)
f) cis-4-Methylpenten-(2)
g) trans-3-Methylpenten-(2)
h) cis-3-Methylpenten-(2)
i) 2-Methylpenten-(2)
j) 4-Methylpenten-(1)
k) 3-Methylpenten-(1)
l) 2-Methylpenten-(1)
m) trans-Hexen-(3)
n) cis-Hexen-(3)
o) trans-Hexen-(2)
p) cis-Hexen-(2)
q) Hexen-(1)

Abbildung 3: Gleichgewichtskonzentration der Hexene als Funktion der Temperatur



a) Cyclohexan ═══ Methylcyclopentan
b) Methylcyclohexan ═══ 1,2-trans-Dimethylcyclopentan
c) Methylcyclohexan ═══ 1,3-trans-Dimethylcyclopentan
d) Methylcyclohexan ═══ 1,1-Dimethylcyclopentan
e) Methylcyclohexan ═══ 1,3-cis-Dimethylcyclopentan
f) Methylcyclohexan ═══ Äthylcyclopentan

Abbildung 4: Gleichgewichtskonstanten der Ringisomerisierungsreaktionen

In Abbildung 4 ist zu sehen, daß sich bei Substitution eines Wasserstoffatoms im Cyclohexan durch eine Methylgruppe die Gleichgewichtslage von Fünfringen zu Sechsringen zugunsten der Sechsringe verschiebt. Es läßt sich auch abschätzen wie die Gleichgewichtslagen der

Dimethylcyclopentane und des Äthylcyclopentans untereinander sind.

Die Thermodynamik legt die Vermutung nahe, daß sich C_7-Kohlenwasserstoffketten primär zu Sechsringen cyclisieren, C_6-Kohlenwasserstoffe dagegen zu Fünfringen (Kapitel 5.3.1).

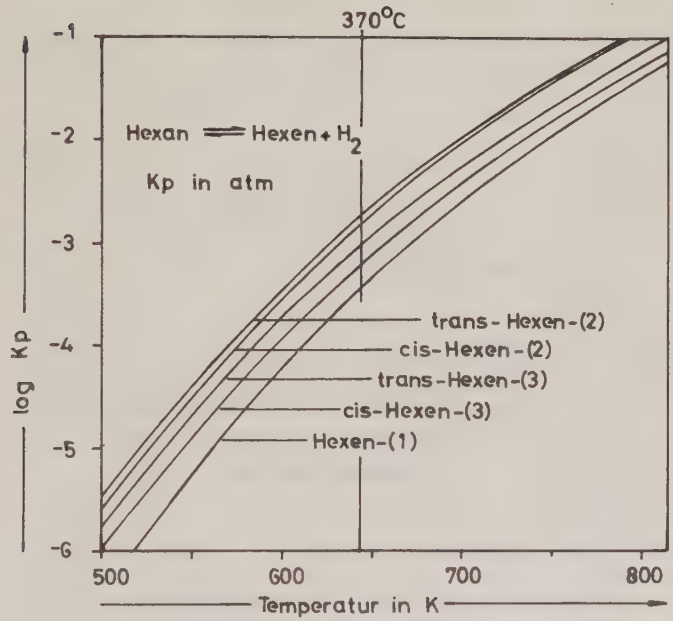


Abbildung 5: Gleichgewichtskonstanten für die Dehydrierung von n-Hexan als Funktion der Temperatur

Da bei der bifunktionellen Katalyse wesentliche Reaktionen über Olefine als Zwischenprodukte ablaufen, ist Abbildung 5 mit aufgenommen. Mit steigender

Temperatur nimmt der Anteil der Olefine zwar stark zu, das Gleichgewicht bleibt aber bis 600°C stets auf der Seite der gesättigten Produkte. Da der Olefinanteil mit der Temperatur steigt, könnte man vermuten, daß den Reaktionen, die auf dem Oxid ablaufen, mit zunehmender Reaktionstemperatur steigende Bedeutung zukommt.

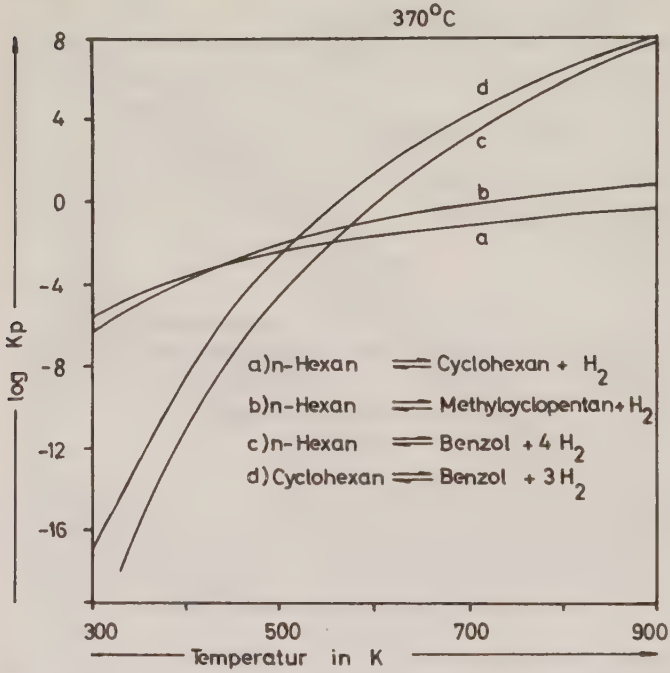


Abbildung 6: Gleichgewichtskonstanten der Dehydrierung und Dehydrocyclisierung als Funktion der Temperatur

Abbildung 6 zeigt, daß zur Erzielung eines hohen Aromatenanteils im Reformat, möglichst hohe Temperaturen

erforderlich sind. Dabei liegt das Aromatisierungsgleichgewicht bei Kohlenwasserstoffen mit 7-C-Atomen stärker auf der Seite der Aromaten. Das Gleichgewicht Heptan-Toluol = 1:1 wird schon bei 250°C erreicht, während Hexan-Benzol = 1:1 bei 330°C erreicht wird.

3. STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN DES KATALYSATORS

3.1. Die Platinkomponente

Das Platin wird im allgemeinen durch Imprägnieren des Oxids mit einer wasserlöslichen oder ammoniaklöslichen Verbindung aufgebracht ($H_2[PtCl_6]$ oder $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$). Die Formierung des Platins geschieht erst kurz vor dem Gebrauch durch Reduktion mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur ($H_2[PtCl_6]$) oder durch thermische Zersetzung des Platinkomplexes ($[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$). Der Träger hat die Aufgabe das Platin möglichst gut zu dispergieren und die Dispersion während des Betriebs aufrecht zu erhalten. Das Platin liegt in Form von Mikropartikeln vor, deren Durchmesser etwa 20 bis 100 Å beträgt.

Struktur und Größe dieser Mikropartikel hängen von verschiedenen Faktoren ab:

1. Art der aufgebrachten Platinverbindung

   Neutrale Platinsalze zeigen nach Formieren im allgemeinen einen höheren Dispersionsgrad als saure Platinsalze.

2. Imprägniertechnik

   Längeres Stehenlassen des Oxids in der Lösung des Platinsalzes vor dem Eindampfen bringt eine gleichmäßigere Verteilung des Platins auf der Oberfläche und im Poreninnern.

3. Thermische Nachbehandlung vor der Reaktion

   Die Hexachloroplatinsäure lagert sich offenbar zunächst an sehr adsorptionsaktive Stellen (basische Zentren ?) an. Die thermische Nachbehandlung setzt dann offenbar einen Diffusionsprozeß in Gang, so daß durch Tempern eine größere Platinfläche zu erzielen ist.

4. Reduktionsbedingungen

Sehr hohe Reduktionstemperaturen führen offenbar zu einem Sinterungsprozeß, der die wirksame Platinfläche verkleinert.

5. Größe und Struktur der Oberfläche des Trägers

Bei gegebenem Träger ist die Platindispersion unabhängig von der Platinmenge, nicht aber von der Oberfläche des Trägers

Ist die Geschwindigkeit einer Reaktion, die nur durch das Metall katalysiert wird, direkt proportional der Metallfläche, so spricht man nach Boudart (35) von einfachen Reaktionen (facile reactions, structure insensitive reactions). Ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit in komplexer Weise von der geometrischen Anordnung der Platinatome auf der Oxidoberfläche abhängig, so spricht man von strukturensitiven Reaktionen. Informationen über die geometrische Anordnung und die kristallografische Struktur einer Oberfläche sind nur sehr schwer zu erhalten, während zur Bestimmung der Platinoberfläche und der Kristallitgröße eine ganze Reihe physikalisch-chemischer Methoden zur Verfügung stehen wie die selektive Gasadsorption (Kapitel 5.6.), die Röntgenstrahlbeugung und die Elektronenmikroskopie.

Nach Untersuchungen von Bolivar et al. (36) liegt das Platin unter Reformierbedingungen tatsächlich als Metall vor, zugesetztes Rhenium, das als Re_2O_7 auf den Kontakt gebracht wird, läßt sich jedoch nicht bis zur metallischen Stufe reduzieren. Weitere Informationen über die Platinkomponente geben S.E. Wanke, P.C. Flynn (37) und andere Autoren (3,38-40).

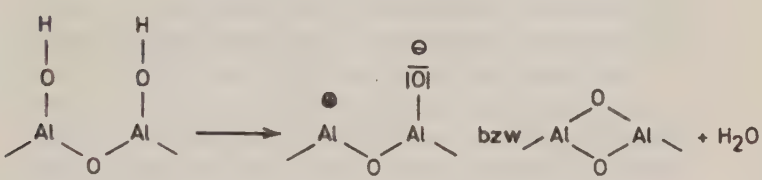
3.2. Die Oxidkomponente

Bei dem bisher gesagten, mag der Eindruck entstanden sein, Aluminiumoxid sei im wesentlichen Katalysatorträger und nur beim Reformierprozeß bei einigen bifunktionellen Mechanismen von Bedeutung. Tatsächlich ist Aluminiumoxid schon seit 1797 als eigenständiger Katalysator zur Alkoholdehydratation bekannt und schon in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts wurden von Sabatier erste Übersichtsartikel veröffentlicht (41,42). Bei steigender Reaktionstemperatur vermögen Aluminiumoxide sowohl H-H, C-H und C-C-Bindungen zu aktivieren wie Tabelle 1 zeigt (43).

Reaktion	Reaktionstemperatur in K
o - H_2 ⟶ p - H_2	78
H_2 + D_2 ⟶ 2HD	150
CH_4 + D_2 ⟶ CH_3D + HD	300
Alken + D_2 ⟶ Alken-d + HD	300
Benzol + D_2 ⟶ Benzol-d + HD	300
Doppelbindungsisomerisierung von Alkenen	300
cis/trans Isomerisierung von Alkenen	300
Cyclopropanringöffnung	375
Alkoholdehydratisierung zu Olefinen	350
Ätherbildung aus Alkoholen	400
Skelettisomerisierung von Alkenen	600
o-Xylolisomerisierung	770

Tabelle 1: Reaktionen auf Aluminiumoxid

Die katalytisch aktiven Aluminiumoxide (z.B. γ-und η-Aluminiumoxid) besitzen auf ihrer Oberfläche bei Temperaturen unter 100°C sowohl physikalisch adsorbiertes wie chemisch gebundenes Wasser. Bei Temperatursteigerung desorbiert zunächst das physikalisch gebundene Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet vor der eigentlichen Desorption eine chemische Reaktion endständiger OH-Gruppen statt:



Wie groß die Zahl dabei entstehender, unterschiedlicher Zentren ist, mag eine kleine Literaturübersicht zeigen. Zur Charakterisierung katalytisch aktiver Zentren werden häufig Probemoleküle verwendet, deren chemisches Verhalten eindeutig definiert ist, und die die Reaktion eindeutig vergiften. So werden zur Vergiftung von Lewissäureplätzen Wasser, Amine, N-Heterocyclen, Nitrile und Ketone genommen, zur Vergiftung von Brönstedsäurezentren werden im wesentlichen Amine und N-Heterocyclen benutzt. Basische Katalysatorzentren werden durch saure Gifte wie CO_2, BF_3, Carbonsäuren und Phenole vergiftet. Oxidierende Zentren lassen sich durch Perylen oder Phenothiazin belegen und reduzierende Zentren durch Tetracyanoäthylen oder Trinitrobenzol.

Schon Anfang der 60er Jahre haben Pines und Haag (44-47) gezeigt, daß Alkoholdehydratisierung und

Doppelbindungsisomerisierung auf unterschiedlich sauren Zentren ablaufen, da unter gleichen Bedingungen nur die Doppelbindungsisomerisierung durch Zugabe von Aminen wie Ammoniak, Pyridin und Piperidin unterdrückt werden konnte. Figueras Roca et al. (48) konnten zeigen, daß zur Dehydratisierung von Isopropanol sowohl basische Zentren notwendig sind als auch protonische Zentren, da die Reaktion sowohl durch Vorbelegung des Kontaktes mit TCNE als auch mit Alkali zu vergiften war. Während für die Alkoholdehydratisierung also eindeutig nachzuweisen war, daß keine Lewissäurezentren beteiligt sind, konnte für die Konkurrenzreaktion, die Ätherbildung, die Beteiligung dieser Zentren durch Vergiftung mittels vorher adsorbierten Pyridins nachgewiesen werden (49). Aus Desorptionsexperimenten läßt sich die Zahl der zur Vergiftung nötigen Pyridinmoleküle zu $10^{13}/cm^2$ abschätzen.

Rosynek, Hightower et al. (50,51) haben wiederum gezeigt, daß die Plätze, die für die Doppelbindungsisomerisierung verantwortlich sind, nicht den D_2-Austausch mit anderen Molekülen katalysieren, da die Austauschreaktionen durch CO_2 Zugabe vergiftbar sind, die Isomerisierung aber nicht. Die Zahl der austauschenden Plätze variieren beim Austausch Methan/D_2 zwischen $2\text{-}4\cdot10^{12}/cm^2$ und beim Austausch von Olefinen mit D_2 um $1{,}4\cdot10^{13}/cm^2$, so daß die Vermutung nahe liegt, daß sich die Plätze, die den Methan/D_2 Austausch katalysieren, qualitativ von den anderen Austauschplätzen unterscheiden. Eventuell muß hierfür eine mehrfache Koordinationslücke, ein spezieller Cluster von Oxidionen oder eine Kombination von beiden vorhanden sein. Die Problematik der Deutung dieser Vergiftungsexperimente wird besonders deutlich, wenn derselbe Autor in aufeinanderfolgenden Ver-

öffentlichungen, verschiedene IR-Banden (1780 cm^{-1} und 1480 cm^{-1}) den vergiftenden CO_2-Spezies zuordnet (50-53).

Ghorbel und Mitarbeiter glauben durch Vergiftungsexperimente nachgewiesen zu haben (54), daß Lewissäureplätze auch oxidierenden Charakter und Lewisbaseplätze auch reduzierenden Charakter haben. Die Situation wird noch unübersehbarer, wenn man bedenkt, daß nach Knözinger et al. (55) auch so einfache Reaktionen wie die Doppelbindungsisomerisierung von 2,3-Dimethylbuten-1 auf 2 verschiedenen Zentren abläuft. Eine Zentrenart soll sich dabei selbst vergiften, ist aber nicht durch Pyridin vergiftbar, die andere läßt sich durch Pyridin vergiften, ist aber nicht selbst vergiftbar. Auch die cis-trans Isomerisierung von Buten-(2) soll über mindestens zwei Mechanismen ablaufen (56). Schon diese kleine Literaturübersicht zeigt, daß es auf Aluminiumoxiden mindestens 7 oder 8 verschiedene eventuell unabhängig voneinander wirkende Zentren geben muß. Die Addition aller gegebenen Zahlenangaben führt zu etwas über 10^{14} Plätzen/cm^2, was knapp über 10% aller möglichen Plätze liegt. Für die Einzelreaktionen sind demnach jeweils etwa 1% der genannten Oxidoberfläche reaktiv. Im Ergebnisteil dieser Arbeit wird noch gezeigt werden, daß die Zahl unterschiedlicher aktiver Zentren um mindestens zwei erhöht werden muß.

Zahl und Art der Zentren variieren offenbar mit der Calcinierungstemperatur und Ausheiztemperatur, sowie mit der Modifikation des Al_2O_3. So hat nach Arbeiten von MacIver et al. (57,58) das η-Al_2O_3 eine größere Aktivität für Doppelbindungs- und Skelettisomerisierung als das γ-Al_2O_3. (Trotzdem wird beim technischen Reformierprozeß die γ-Form bevorzugt, da sie eine

höhere Langzeitstabilität besitzt (3).) Entsprechend der Reaktivitätsabstufung findet man beim η-Al_2O_3 durch Ammoniakdesorption auch eine größere Acidität. Beide Modifikationen unterscheiden sich auch stark in ihrem Wasserretentionsvermögen. Auf dem η-Al_2O_3 befindet sich praktisch kein physisorbiertes Wasser, so daß der Kontakt schon nach Ausheizen bei 100° aktiv ist, während γ-Al_2O_3 erst nach Ausheizen bei 250° aktiv wird.
Diese Unterschiede in den Eigenschaften können kaum durch kristallografische Unterschiede erklärt werden, da es sich bei beiden Modifikationen um defekte Spinellgitter handelt. Nach Lippens (59) und Léonard (60) unterscheidet sich die γ-Form von der η-Form durch

1. eine regelmäßigere Anordnung der Sauerstofflagen in der kubisch dichtesten Kugelpackung

2. eine größere Packungsdichte des Sauerstoffteilgitters (Al-O-Abstand im γ-Al_2O_3 = 1,818 - 1,820 Å, gegenüber 1,825 - 1,838 A im η-Al_2O_3)

3. kleinere Besetzung der tetraedrischen Lücken durch Al^{3+}-Kationen

Es erhebt sich nach diesen Fakten die Frage nach der Struktur der Oberfläche, insbesondere nach der Struktur der adsorptionsaktiven und reaktiven Stellen, sowie nach dem Unterschied zwischen der γ- und η-Form.

Das erste Modell einer Al_2O_3-Oberfläche wurde von Peri 1965 vorgeschlagen. Peri betrachtet dabei eine Packung der Sauerstoffionen, wie sie in der 100-Fläche vorkommt. Die dabei auftretenden Leerstellen füllt er mit Al^{3+}-Kationen. Diese Lagen entsprechen formal oktaedrisch koordinierten Aluminiumionen. Tatsächlich sind aber im realen Spinellgitter gleichviel oktra-

edrisch wie tetraedrisch koordinierte Kationen auf dieser Oberfläche vorhanden. Ebenso ist damit zu rechnen, daß eine reale Kristalloberfläche auch 110 und 111 Ebenen aufweist, so daß dem Modell nur eine begrenzte Aussagekraft zugesprochen werden kann. Die statistische Berechnung der Entwässerung, die in neuerer Zeit mit einem neuen Parametersatz (62) wiederholt wurde, führt im letzten zu 5 verschiedenen OH-Gruppen und unterschiedlich langen Reihen von O^{2-}-Ionen und Al^{3+}-Ionen, in denen sowohl O^{2-}-Ionen als auch Al^{3+}-Ionen unterschiedliche Umgebung und damit unterschiedliche Basen- und Säurestärke aufweisen können. Der Erfolg dieses Modells (Abbildung 7) ist wohl darin zu sehen, daß es die Zahl und die Lage der im IR-Spektrum beobachtbaren OH-Schwingungen richtig wiedergibt. (Allerdings sind die Wechselwirkungskräfte zwischen O-O, O-H und H-H-Atomen, sowie die Adsorptionsenthalpie des Wassers den im IR-Spektrum beobachtbaren Banden des γ-Al_2O_3 auch optimal angepaßt.)

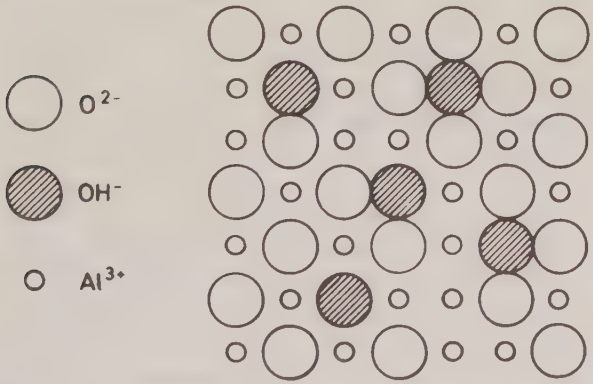
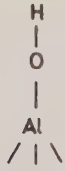


Abbildung 7: Peri-Modell einer teilweise dehydroxilierten 100-Oberfläche von γ-Aluminiumoxid

Knözinger und Ratnasamy (43) betrachten in ihrem Modell alle niedrig indizierten Schnittebenen durch ein Spinellgitter, setzen aber auf alle Mg^{2+}-Plätze Al^{3+}-Kationen, vernachlässigen also die in realem Aluminiumoxid auftretenden Defektstellen. Die Kationen werden dann so mit OH-Gruppen abgesättigt, daß diese Plätze der O^{2-}-Anionen einnehmen. Dieses Vorgehen führt aber zu stark geladenen Oberflächen und auf der 100 und 110 Fläche zu einer Vernachlässigung vieler möglicher Arten von OH-Gruppen. Die Unterscheidung der OH-Gruppen wird durch Art und Zahl der umgebenden Al^{3+}-Kationen vorgenommen. Die Autoren gelangen so zu 5 verschiedenen OH-Gruppen

1. Endständige OH-Gruppen, die nur mit einem Al^{3+} verbunden sind

Typ 1a



Typ 1b

2. OH-Gruppen, die zwei Al^{3+} verbinden

Typ 2a

Typ 2b

3. OH-Gruppen, die drei Al^{3+} verbinden

Typ 3

Formal würden diese fünf verschiedenen Arten von OH-Gruppen die fünf beobachtbaren Banden im IR-Spektrum zunächst erklären. Entwässert man diese Oberfläche, indem Protonen acider OH-Gruppen mit möglichst basischen OH-Gruppen reagieren, so erhält man allerdings ein anderes Temperaturverhalten der OH-Gruppen als ihrem Erscheinen im IR-Spektrum entspricht.

Wir haben daher versucht ein Modell zu entwickeln, daß ohne gegen grundlegende physikalische Prinzipien zu verstoßen, die Zahl der OH-Gruppen auf Aluminiumoxid, den Unterschied zwischen γ- und η- Al_2O_3 und die Mannigfaltigkeit der reaktiven Zentren erklärt.

3.3. Entwicklung eines neuen Oberflächenmodells

Bei der Erarbeitung des neuen Oberflächenmodells wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden Oberflächen durch Spalten entlang der 100, 110 und 111 Ebenen eines Spinellgitters ohne Rücksicht auf die Elektroneutralität erzeugt. Für die Spaltebenen wurde dann Elektroneutralität durch Zufügen von H^+ oder OH^- erreicht. Danach wurde soweit wie möglich mit Wasser hydratisiert indem OH-Gruppen auf möglichst saure und Protonen auf möglichst basische Stellen plaziert wurden. Auf diese Weise erhält man alle möglichen OH-Konfigurationen eines $MgAl_2O_4$-(Spinell)-Gitters. In den Abbildungen 8a bis 15a ist versucht worden, einmal die entstehenden Spaltebenen, in der Aufsicht zu zeigen, zum anderen Zahl und Art der OH-Gruppen durch " Bewässern " jeweils zweier Elementarzellen darzustellen. Die Abbildungen 8b bis 15b zeigen

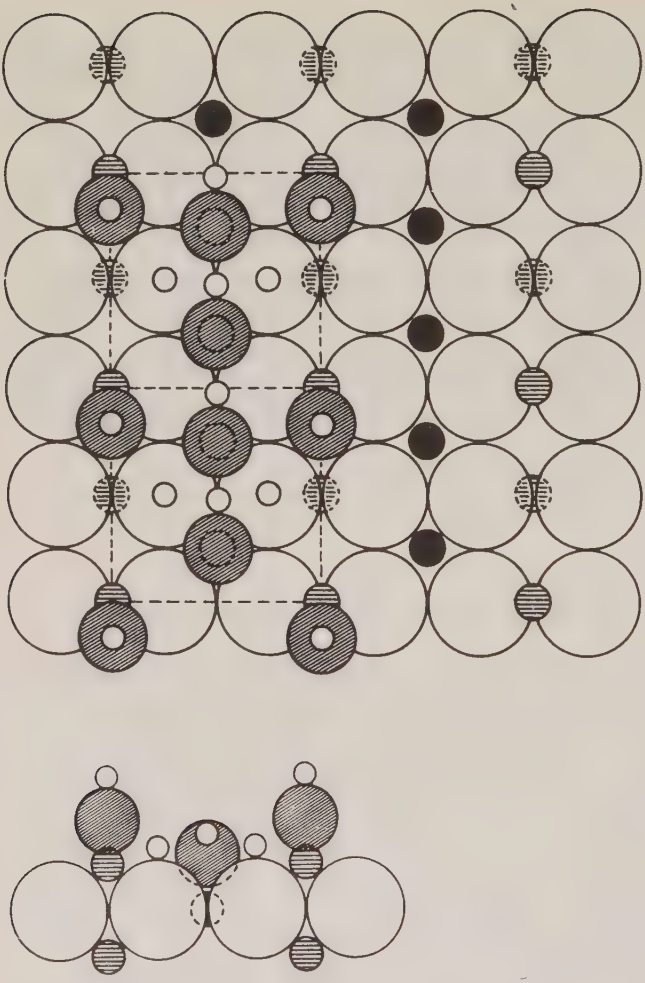


Abbildung 8: Aufsicht und Vorderansicht einer 100.1 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert
(Bedeutung der verwendeten Symbole S.201)

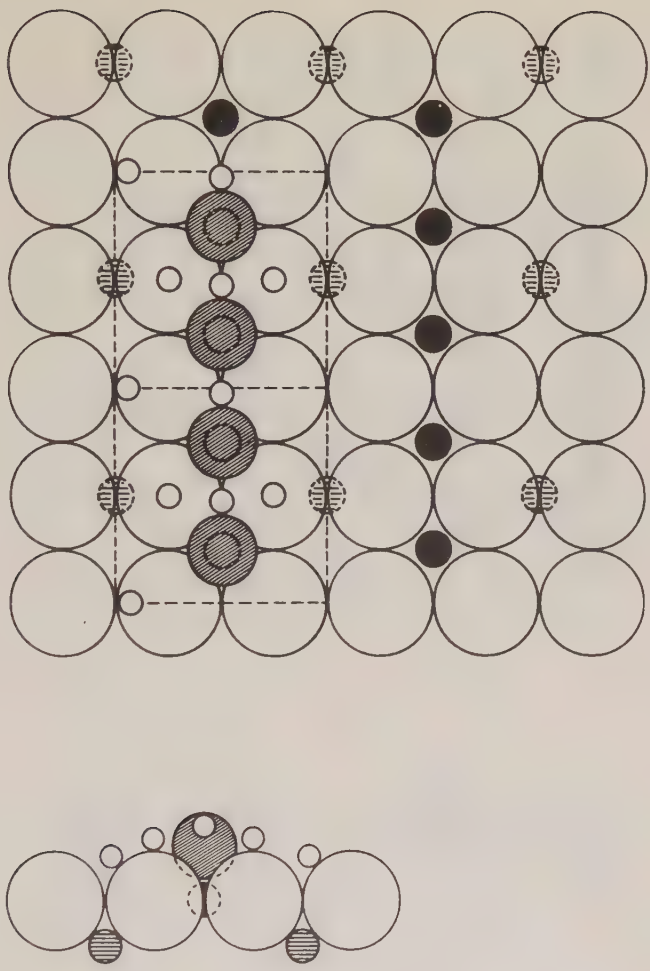


Abbildung 9: Aufsicht und Vorderansicht einer 100.2 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

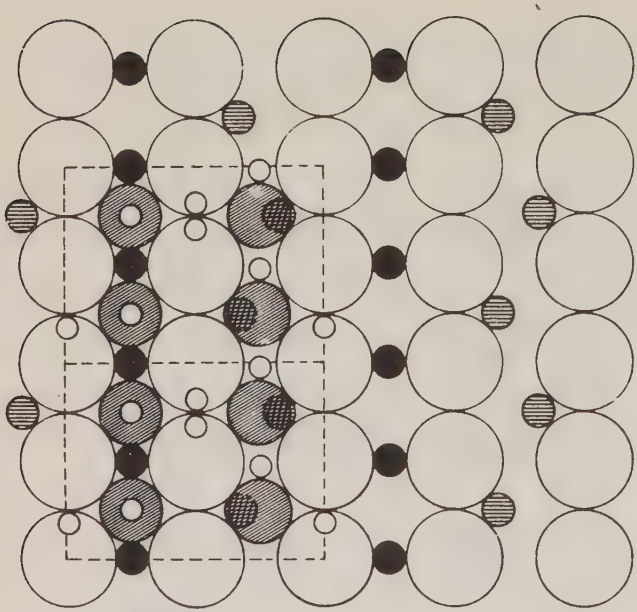


Abbildung 10: Aufsicht und Vorderansicht einer 110.1 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

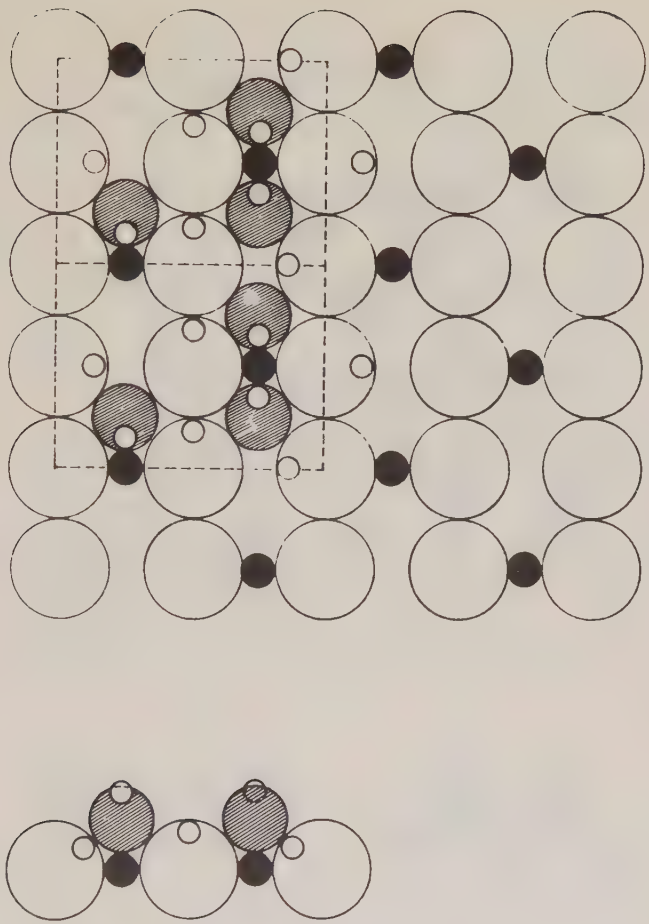


Abbildung 11: Aufsicht und Vorderansicht einer 110.2 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

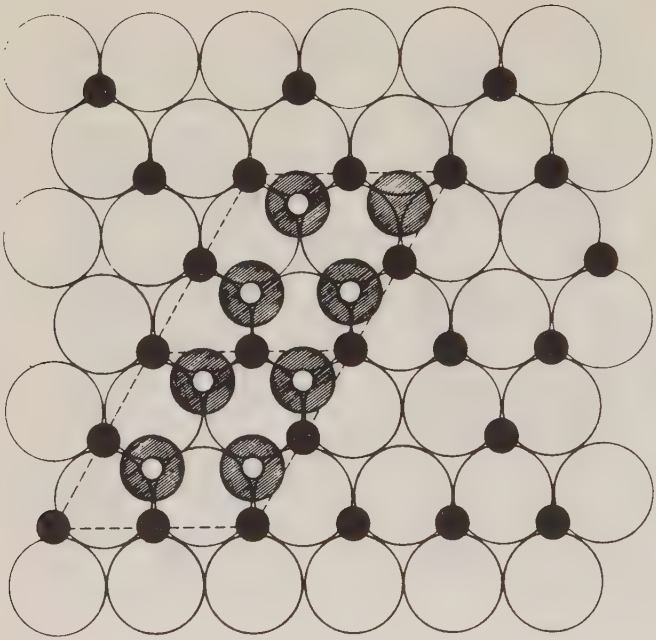


Abbildung 12: Aufsicht und Vorderansicht einer 111.1 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

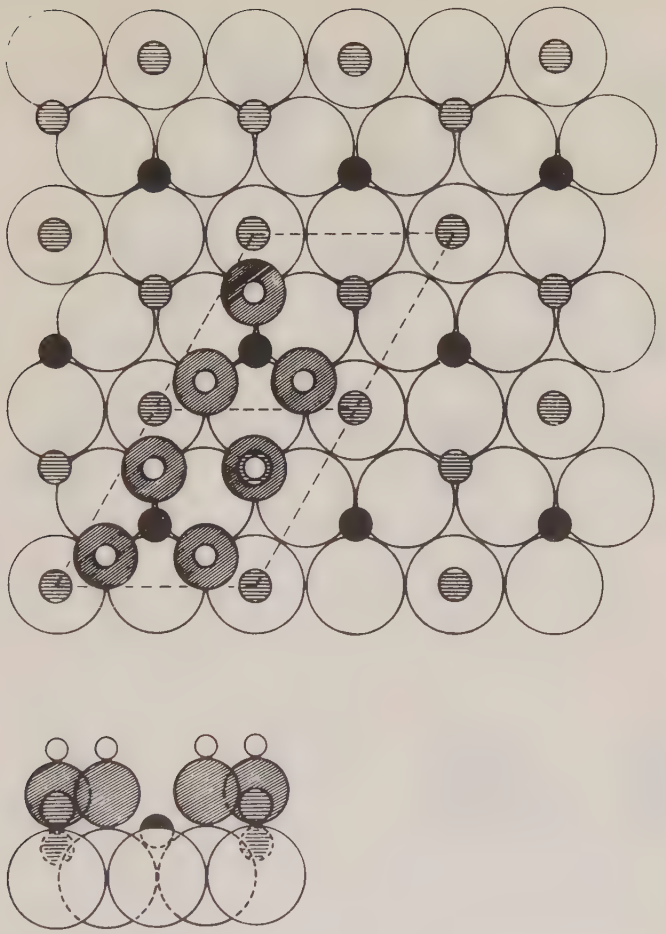


Abbildung 13: Aufsicht und Vorderansicht einer 111.2 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

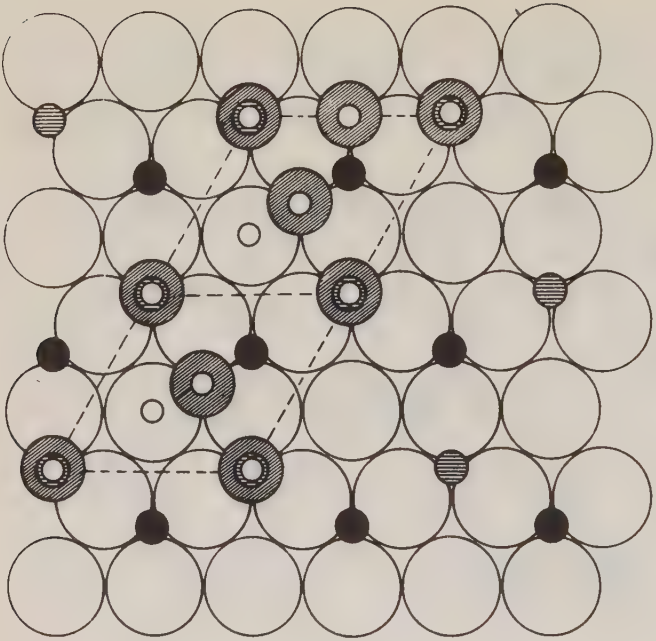


Abbildung 14: Aufsicht und Vorderansicht einer 111.3 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

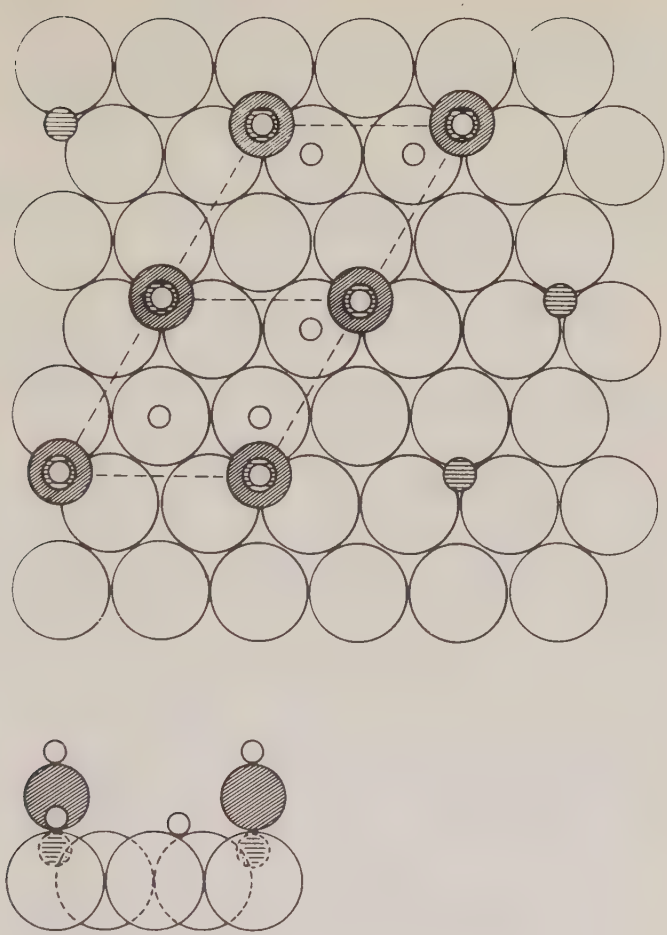


Abbildung 15: Aufsicht und Vorderansicht einer 111.4 Schnittebene eines $MgAl_2O_4$-Spinells, teilweise hydratisiert

die Vorderansichten dieser hydratisierten Elementarzellen. Hierbei wird deutlich, daß verschiedene OH-Gruppen unterschiedlich gut für eventuelle Probemoleküle zugänglich sind. Alle Überlegungen in diesem Abschnitt wurden an Modellen durchgeführt.

Die auf die geschilderte Weise entstehenden OH-Gruppen wurden nach folgenden Merkmalen unterteilt:

1. nach der Zahl der Al(Mg)-Atome, mit denen sie verbunden sind

2. nach der Koordination der Al(Mg)-Atome, mit denen sie verbunden sind

3. nach dem Ladungseinfluß der nächsten Nachbarn

Zur kurzen Charakterisierung einer OH-Gruppe wurde folgende Schreibweise eingeführt: Ein großes T bzw. O in einer eckigen Klammer bedeutet, daß die OH-Gruppe(n) an ein Aluminiumatom gebunden ist(sind), das sich in einer tetraedrischen bzw. oktaedrischen Lücke befindet. Die dem großen T bzw. O vorangestellte arabische Ziffer gibt die tatsächliche Koordinationszahl des Aluminiumatoms an. Die Anzahl der Großbuchstaben in der eckigen Klammer ist gleich der Zahl der Aluminiumatome, mit der die OH-Gruppe verbunden ist.

Beispiel: $[^{4}T]$ OH bedeutet, eine OH-Gruppe ist an einem vierfach koordiniertem Al^{3+}-Kation gebunden, das eine tetraedrische Umgebung aufweist

$[^{6}O^{6}O^{4}T]$ OH bedeutet, eine OH-Gruppe ist an zwei oktaedrisch und einem tetraedrisch koordiniertem Al^{3+}-Kation gebunden

Für die einzelnen OH-Gruppen lassen sich nun Formalladungen berechnen, die sowohl von der Koordination

des Aluminiumkations bzw. der Aluminiumkationen abhängen wie von der näheren Umgebung des (der) Aluminiumkations(en). Dieser letzte Schritt geht über die Betrachtungen von Knözinger hinaus und führt eigentlich wieder zum Peri Modell. Das bisher entwickelte Modell stellt somit eine Mischung beider Modelle, aber auch eine Erweiterung (z.B. auf andere Ebenen als 100 beim Peri Modell) dar. Zusätzlich wurde nun noch versucht das Modell so zu erweitern, daß der Einfluß von Kationenfehlstellen sichtbar wird. Da nach Untersuchungen von Saalfeld und Mehrota (63) die Kationenfehlstellen beim γ-Al_2O_3 nur auf Tetraederplätzen vorkommen, während beim η-Al_2O_3 Kationenfehlstellen sowohl auf tetraedrischen wie oktaedrischen Fehlstellen vorkommen, wurden zur Betrachtung der entstehenden OH-Gruppen beim γ-Al_2O_3 Aluminiumatome nur aus tetraedrischen Plätzen entfernt, während beim η-Al_2O_3 die Aluminiumatome statistisch auf den tetraedrischen und oktaedrischen Plätzen entfernt wurden. War das entfernte Kation mit einer OH-Gruppe behaftet, so wurde zur Wahrung der Elektroneutralität das acideste Proton mit entfernt. Fehlstellen in der Schnittebene führen also zu einer qualitativen und quantitativen Änderung der OH-Gruppen, während Fehlstellen in der Lage unter der jeweiligen Schnittebene nur eine qualitative Änderung der OH-Struktur bewirken. Bei der statistischen Auswertung der Zahl an OH-Gruppen je cm^2 wurde darauf geachtet, daß stets äquivalente Schichtdicken betrachtet wurden. Die Tabellen 2 bis 4 zeigen Art und Zahl der OH-Gruppen, die bei einer solchen Betrachtung erhalten werden. Die OH-Gruppen sind dabei nach steigender Acidität geordnet. Eine OH-Gruppe ist umso acider je kleiner die formale negative Restladung nach Abdissoziieren des Protons ist. Eine Übersicht gibt Tabelle 6, es fällt auf, daß sich die Zahl unterschiedlicher OH-

Art der OH-Gruppe	Zahl der OH-Gruppen je Elementarzelle (32,5 Å^2) 100.1 Schnitt $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	100.2 Schnitt $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	Zahl der OH-Gruppen nach statistischer Mittelung (1:1) $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	Anzahl der OH/10^{-14} cm^2 $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3
$[\delta_D]$ OH	2	2	1,78	2	2	1,78	2	2	1,78	6,15	6,15	5,47
$[\delta_D\delta_D]$ OH		0,33	0,11		0,33	0,33		0,33	0,22		1,03	0,68
$[\gamma_T]$ OH	1	0,03	0,94				0,5	0,42	0,47	1,54	1,28	1,45
$[\delta_D\delta_D\delta_D]$ OH				1	1	0,78	0,5	0,5	0,39	1,54	1,54	1,20
$[\delta_D\gamma_T]$ OH			0,22			0,22			0,22			0,68
$[\delta_D\delta_D\gamma_T]$ OH	2	1,5	1,39	2	1,67	1,44	2	1,58	1,42	6,15	4,87	4,36
OH-Gruppen	5	4,66	4,44	5	5	4,55	5	4,83	4,5	15,38	14,87	13,84

Tabelle 2: Art und Zahl der OH-Gruppen auf 100-Schnittebenen

Art der OH-Gruppe	Zahl der OH-Gruppen je Elementarzelle (43,7 A^2) 110.1 Schnitt $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	110.2 Schnitt $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	Zahl der OH-Gruppen nach statistischer Mittelung (1:1) $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	Anzahl der OH/10^{-14} cm^2 $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3
$[O_3]$ $(OH)_2$				2	2,67	2	1	1,33	1	2,29	3,05	2,29
$[O_3]$ OH	2	1,33	1,78				1	0,67	0,89	2,29	1,53	2,03
$[O_3O_0]$ OH	2	2,67	1,78			0,67	1	1,33	1,22	2,29	3,05	2,80
$[O_0]$ OH			0,22	1	0,67	0,78	0,5	0,33	0,5	1,14	0,76	1,14
$[O_0O_0O_0]$ OH				2	1,67	0,89	1	0,83	0,44	2,29	1,91	1,02
$[O_0{}^4_1]$ OH			0,56	2	1,33	1,56	1	0,67	1,05	2,29	1,53	2,42
$[O_0{}^4_1]$ OH	3	1,67	1,78				1,5	0,83	0,89	3,44	1,91	2,03
[illegible]	7	5,67	6,12	7	6,33	5,90	7	6	6	16,03	13,73	13,73

Tabelle 3: Art und Zahl der OH-Gruppen auf 110-Schnittebenen

Art der OH-Gruppe	Zahl der OH-Gruppen je "Doppelelementarzelle" (53,8 Å^2)											
	111.1 Schnitt			111.2 Schnitt			111.3 Schnitt			111.4 Schnitt		
	$MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	$MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	$MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	$MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3
$[\square_O]$ OH					1	0,33						
$[\square_O]$ $(OH)_2$							2	2	1,89			
$[\square_O\square_O]$ OH	1,5	1,5	1,38									
$[\square_T]$ OH				1	1	1,33	2	1,67	1,89	2	1,67	1,89
$[\square_O\square_O]$ OH	3	3	**2,74**						1			1
$[\square_O\square_O]$ OH	1,5	1,5	1,38									
$[\square_O]$ OH			0,67				1	1	0,94	2		
$[\square_O\square_O\square_O]$ OH	1	1	0,83				2	1,67	0,72		2	1
$[\square_O\square_T]$ OH				6	5	5,33						1,17
$[\square_O\square_O\square_T]$ OH										3	2,67	1,72
OH-Gruppen	7	7	7	7	7	7	7	6,33	6,44	7	6,33	6,78

Tabelle 4: Art und Zahl der OH-Gruppen auf 111-Schnittebenen

Art der OH-Gruppe	Zahl der OH-Gruppen nach statistischer Mittelung 2/6:2/6:1/6:1/6 $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3	Anzahl der OH/10^{-14} cm^2 $MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3
$[^6_O]$ OH		0,33	0,11		0,61	0,20
$[^5_O]$ $(OH)_2$	0,33	0,33	0,31	0,61	0,61	0,60
$[^6_O{}^6_O]$ OH	0,50	0,5	0,46	0,93	0,93	0,86
$[^4_T]$ OH	1	0,89	1,07	1,86	1,65	1,99
$[^6_O{}^6_O]$ OH	1	1	1,25	1,86	1,86	2,32
$[^6_O{}^6_O]$ OH	0,5	0,5	0,46	0,93	0,93	0,86
$[^4_O]$ OH	0,5	0,17	0,38	0,93	0,32	0,71
$[^6_O{}^6_O{}^6_O]$ OH	0,67	0,94	0,56	1,24	1,75	1,04
$[^6_O{}^4_T]$ OH	2	1,67	1,97	3,72	3,10	3,66
$[^6_O{}^6_O{}^4_T]$ OH	0,5	0,44	0,29	0,93	0,82	0,54
OH-Gruppen	7	6,77	6,86	13,01	12,60	12,77

Tabelle 4: Fortsetzung

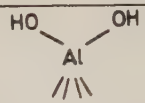
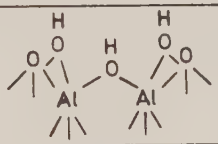
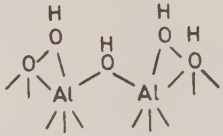
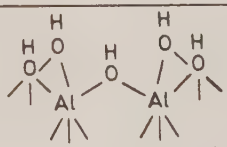
Art der OH Gruppen	Ladung mit OH	Ladung ohne H	einige Strukturen
$[^6O]\ (OH)_2$	-1	-2	
$[^5O]\ (OH)_2$ $[^6O]\ OH$ $[^4T]\ (OH)_2$	-0,5	-1,5	
$[^6O^6O]\ OH_{111.1.1}$	-0,33	-1,33	
$[^4T]\ OH$	-0,25	-1,25	
$[^5O]\ OH$ $[^6O^6O]\ OH_{100,\ 111.1.2,\ 110.2}$	0	-1	
$[^6O^6O]\ OH_{111.1.3}$	0,33	-0,67	
$[^3T]\ OH$; $^4O\ OH$ $[^6O^6O^6O]\ OH$	0,5	-0,5	
$[^6O^4T]\ OH$	0,75	-0,25	
$[^5O^5O]\ OH$	1	0	
$[^6O^6O^4T]\ OH$	1,25	0,25	

Tabelle 6: Aciditätsskala nach Berechnung formaler Ladungszahlen

Gruppen gegenüber dem Modell von Knözinger verdreifacht hat, wobei nun 10 verschiedene Aciditätsabstufungen auftreten können. Zusätzlich erhöht sich die Zahl der auf einer Ebene vorhandenen OH-Konfigurationen dadurch, daß nun auch die Betrachtung von Fehlstellen mit einbezogen worden ist. Die Zahl der OH-Gruppen je cm^2 hat sich auf verschiedenen Kristallflächen unterschiedlich geändert wie Tabelle 5 zeigt.

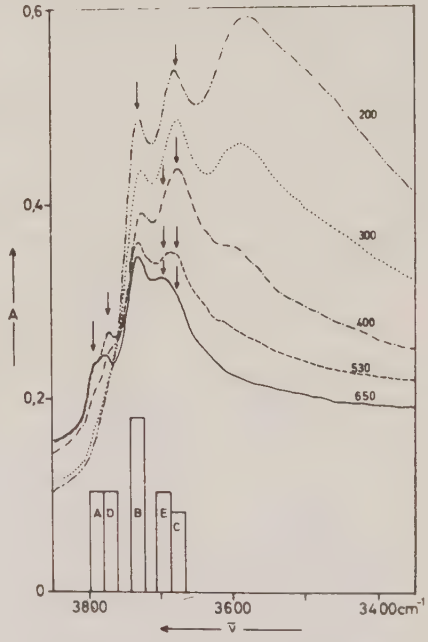
Zahl der OH-Gruppen x 10^{15} cm^{-2}				
Kristallfläche	Knözingermodell	$MgAl_2O_4$	γ-Al_2O_3	η-Al_2O_3
100	1,25	1,54	1,49	1,38
110	0,93	1,60	1,37	1,37
111	1,45	1,30	1,26	1,26

Tabelle 5: Zahl der OH-Gruppen je cm^2 auf verschiedenen Kristallflächen

Eine Entwässerung der einzelnen Schnittebenen in der Weise, daß die acidesten Protonen mit den basischsten OH-Gruppen zu Wasser abreagieren, führt auf den jeweiligen Ebenen zu OH-Gruppen, die keine Ladungsdifferenz mehr besitzen. Das γ-Al_2O_3 besitzt dann im Mittel noch 22% der Oberflächenbedeckung, das η-Al_2O_3 besitzt dann noch etwa 20% der Oberflächenbedeckung mit Wasser. Dieser Dehydratisierungsgrad ist bei einer Ausheiztemperatur von etwa 550°C erreicht. Ab dieser Temperatur kann eine weitere Entwässerung nur durch Mobilität von Protonen (oder OH-Gruppen) längs der Oberfläche erreicht werden. Diese Ausheiztemperatur entspricht aber auch etwa dem Re-

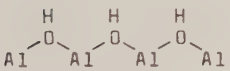
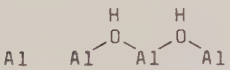
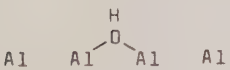
aktivitätsmaximum des Aluminiumoxids bei 600°C Ausheiztemperatur, so daß ein Zusammenhang zwischen diesen einzelstehenden OH-Gruppen und der Reaktivität vermutet werden könnte. Weiteres Entwässern von 550°C an müßte eigentlich die acidesten Lewissäureplätze freimachen, so daß Reaktionen, die auf Lewissäureplätzen stattfinden, oberhalb Ausheiztemperaturen von 550°C besonders stark zunehmen sollten. Tatsächlich findet merkliche Spaltung auf Aluminiumoxid erst ab dieser Ausheiztemperatur statt, so daß auch hier eine Übereinstimmung mit dem Modell existiert.

Abbildung 16 zeigt die OH-Bandenstruktur eines γ-Aluminiumoxids in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (64). Es ist deutlich zu sehen, daß erst bei einer Ausheiztemperatur über 500°C die OH-Banden zu sehen sind, die basischen OH-Gruppen zugeordnet werden können. Dies läßt sich durch Wasserstoffbrückenbindung der basischen OH-Gruppen erklären, die auf fast allen Ebenen in einer Reihe liegen. Die grössere integrale Absorption bei OH-Banden die mittleren Säurestärken zuzuordnen sind, ist ebenfalls mit dem Modell erklärbar, da die acidesten Protonen ja mit den basischsten OH-Gruppen reagieren sollen. Es bleiben aber dann immer



γ-Al_2O_3 bei verschiedenen Ausheiztemperaturen

noch zwei Fragen offen: Warum sind auch bei sehr hohen Ausheiztemperaturen noch acide Protonen auf dem Aluminiumoxid und warum sind beim η-Al_2O_3 offensichtlich mehr basische OH-Gruppen als beim γ-Al_2O_3 (65). Offensichtlich ist das hier entwickelte Modell noch zu einfach. Insbesondere ist nicht die qualitative Änderung von OH-Gruppen betrachtet worden, die durch Wasserentzug bewirkt werden kann. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden. Entwässerung der 110.1 Ebene bis alle OH-Gruppen die gleiche formale Ladung tragen, führt zu Reihen von $[^6O^6O]$ OH-Gruppen (etwa 40% einer Monolage). Sukzessive Entfernung der benachbarten OH-Gruppen führt dann zu einer Aciditätssteigerung der mittleren OH-Gruppe.

Struktur der OH-Gruppe	formale Ladung der mittleren OH-Gruppe	formale Ladung des Sauerstoffs nach Abdissozieren des Protons
	0	-1
	0,5	-0,5
	1	0

Die Berücksichtigung der chemischen Umgebung bei der Dehydratisierung wie im obigen Beispiel demonstriert wird, dürfte der Grund für die fruchtbare Anwendung des Peri Modells gewesen sein. Konsequente Anwendung dieses Prinzips auf verschiedene Entwässerungsstadien in der hier entwickelten Vorstellung über Aluminiumoxidoberflächen führt zu einer unübersehbaren Vielfalt von OH-Gruppen, deren Betrachtung den Rahmen

dieser Arbeit sprengt. Zur Erklärung von Einzelproblemen sind aber mit dieser kurzen Darstellung Lösungswege gezeigt worden, obwohl es sich aus folgenden Gründen immer noch um ein vereinfachtes Modell handelt:

1. Die Entwässerung der Oberfläche ist unter der Voraussetzung einer konstanten Größe der Oberfläche vorgenommen worden. Die Entwässerung müßte also schneller ablaufen, als der Sinterprozeß

2. Zusätzliche Defektstellen (nach Frenkel oder Schottky) wurden nicht berücksichtigt. Diese können insbesondere ab 500°C Ausheiztemperatur auftreten oder verschwinden, da oberhalb dieser Temperatur auch Aluminiumkationen auf der Oberfläche diffundieren können

3. Dehydratisierung und Hydratisierung sind im Gegensatz zum Modell keine echten reversiblen Prozesse wie im Kapitel 5.3.3. noch gezeigt wird

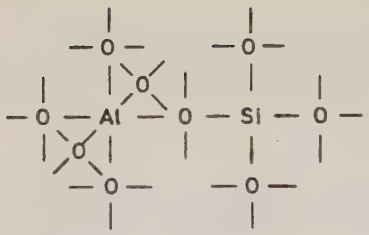
3.4. Zur Acidität gemischter und modifizierter Aluminiumoxide

Bisher wurde der Begriff der Acidität nur als relativer Begriff zur Kennzeichnung verschiedener OH-Gruppen auf Aluminiumoxid gebraucht. In diesem Abschnitt soll versucht werden die Säurestärke von Aluminiumoxid und anderer fester Säuren zu quantifizieren und mit bekannten chemischen Systemen zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Analysenmethoden entwickelt, von denen nur die wichtigsten genannt werden sollen (Eine Übersicht wird von K. Tanabe (69) gegeben):

Die wohl wichtigste Methode Säurestärke und Säuremenge zu erfassen ist die von Benesi (70) angegebene Titration mit n-Butylamin in trockenem Cyclohexan unter Zugabe verschiedener Hammettindikatoren. Die Arbeiten von K. Shibata et al. (71) zeigen, daß einfache Oxide wie Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO, ZrO_2 etc. kaum eine nennenswerte Säurestärke zeigen. Auf diesen Oxiden lassen sich nur geringe Mengen schwach saurer Zentren nachweisen, der kleinste gefundene H_o-Wert von 3,3 entspricht dabei der Säurestärke einer 0,0049%-igen Schwefelsäure. Einfache Mischungen solcher Oxide zeigen dagegen beträchtliche Säurestärken und Säuremengen. So lassen sich auf 1:1 Mischungen aus TiO_2-SiO_2 oder TiO_2-ZrO_2 Säurestärken von H_o=-8,2 nachweisen, die einer 85%-igen Schwefelsäure entsprechen. Gemischte Aluminiumsilikate sind acider als 100%-ige Schwefelsäure (H_o=-11,94). Sie weisen H_o-Werte bis -13,75 auf (72).

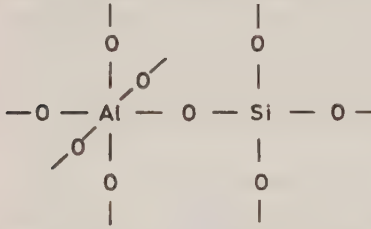
Voraussetzung für die Acidität gemischter Oxide dürfte sein, daß das jeweils hinzugemischte Kation mit seiner Ladung und Koordination nicht in das Anionengerüst des zugrundeliegenden Oxids paßt. Nach K.Tanabe (73) läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen vorhersagen, ob beim Mischen zweier Oxide Acidität zu erwarten ist und ob es sich überwiegend um Lewisacidität oder Brönstedacidität handelt. Hierbei läßt man den Metallkationen stets die von ihnen bevorzugte Koordinationszahl. Die O^{2-}-Anionen haben die Koordinationszahl des Oxids, dessen Kation im Überschuß vorhanden ist.

Für die im Kapitel 5.3.1. diskutierten Aluminiumsilikate erhält man beim Einbau von Si^{4+} in das Al_2O_3-Gitter



$$\frac{4}{4}^{+} - \frac{2}{4}^{-} = +\frac{1}{2}$$

Da in einer solchen Struktureinheit eine positive Überschußladung besteht, ist bei Aluminiumsilikaten mit geringem Gehalt an SiO_2 Lewisacidität zu erwarten. Beim Einbau von Al^{3+} in SiO_2 dagegen Brönstedacidität, da die negative Überschußladung durch ein Proton neutralisiert werden muß.



$$\frac{3}{6}^{+} - \frac{2}{2}^{-} = -\frac{1}{2}$$

Diese Methode ist auf beliebige Oxide übertragbar, sagt aber nichts über die zu erwartenden Säurestärken aus. In Abbildung 17 ist der Übergang von Lewisacidität zu Brönstedacidität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zweier Mischoxide quantitativ dargestellt. Die Kurven sind den Arbeiten von Izumi (74) und dem Buch von Tanabe (69) entnommen. Bestimmt wurde hierbei zum einen die Gesamtacidität durch Titration mit n-Butylamin, sowie die Lewisacidität nach einer von Hall angegebenen Methode (75), bei der die Hydridabstraktion von Triphenylmethan durch UV-spektroskopische Bestimmung des entstehenden Triphenylmethylkations gemessen wird. (Diese Methode ist von A.E. Hirschler et al. (76) heftig kritisiert worden, da auch konz. Schwefelsäure, also eine reine Protonensäure, in der Lage ist Hydrid aus Triphenylmethan zu

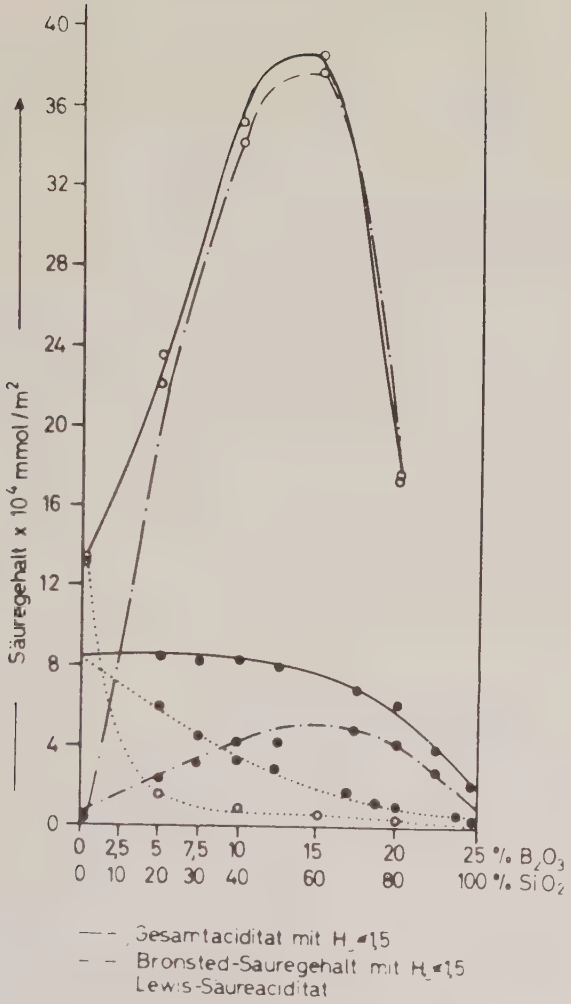


Abbildung 17: Vergleich der Aciditäten von Al_2O_3/SiO_2(•) und Al_2O_3/B_2O_3(○)

abstrahieren.) Die Brönstedaktivität der Mischoxide ist dann die Differenz aus Lewisacidität und Gesamtacidität. Dabei ist zur Bestimmung der Gesamtacidität wahrscheinlich bewußt Benzolazodiphenylamin (H_0=1,5) als Indikator gewählt worden, da dann die Protonenaktivität reinen Aluminiumoxids zu Null wird. Bis heute konnte nämlich auf reinem Aluminiumoxid kein Pyridyliumkation IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, was allgemein als Nachweis echter Brönstedacidität gilt. Allerdings konnte auf Aluminiumoxid mit hohem OH-Gehalt (Ausheiztemperatur kleiner 400°C) das Ammoniumion nachgewiesen werden (77) und eine Arbeitsgruppe glaubt das 2,6-Ditertiärbutylpyridiniumkation nachgewiesen zu haben (66,68), sie blieb aber nicht unwidersprochen (67). Diese Ergebnisse deuten auf eine sehr sehr schwache Brönstedacidität des reinen Aluminiumoxids hin. (Das sagt noch nichts über die Beteiligung dieser OH-Gruppen bei katalytischen Reaktionen aus (s. Alkoholdehydratisierung), da die Titrationen und die IR-Messungen bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zu Reaktionstemperaturen durchgeführt wurden.)

Die für Protonenaktivität typischen Ionen lassen sich aber IR-spektroskopisch nachweisen, wenn das Aluminiumoxid durch Einbau von wenig Fluor oder Chlor modifiziert wird. Dabei soll Fluor im wesentlichen nur die Brönstedaktivität steigern (78,79), während Chlor stärker die Lewisacidität als die Brönstedacidität steigern soll (80,81). Eine Bestimmung der Säuremenge und Säurestärke durch Gesamttitration mit n-Butylamin und Triphenylmethan bei systematischem Einbau von Chlor oder Fluor ist nicht bekannt. Nur für den Fluoreinbau ist die Gesamtacidität einer Reihe fluorierter Aluminiumoxide bestimmt worden (82). Die Autoren finden ein Maximum der Acidität beim Einbau von 6%

Fluor und einem H_o-Wert von -8,2 , den sie allerdings auch auf reinem Al_2O_3 finden.

Die Aciditäten fester Säuren sind durch Titration insgesamt noch recht wenig untersucht, so sind für die Aluminiumsilikate erst im Mai vorigen Jahres einigermaßen vollständige Analysendaten veröffentlicht worden (83).

4. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

4.1. Apparativer Aufbau

In Abbildung 18 ist der prinzipielle Aufbau der Apparatur dargestellt. Der besondere Vorteil dieser Apparatur ist ihre Vielseitigkeit. So lassen sich Reaktionen und Katalysatorvorbehandlungen mit drei verschiedenen Gasen durchführen. Durch den Einbau dreier Sättiger (14,15,16) lassen sich nicht nur beliebige Mischungen von Einsatzkohlenwasserstoffen, sondern auch Katalysatorgifte kontinuierlich zugeben. Zur diskontinuierlichen Zugabe von Katalysatorgiften war der Injektor (25) vorgesehen. Der Nachteil der Apparatur ist, daß sie bedingt durch die Glas-Metallübergänge nur Messungen unter Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck (3bar) gestattete. Alle Leitungen bestanden aus weichgeglühtem Kupferrohr mit einem äußeren Durchmesser von 3,2 mm (Wandstärke 0,6 mm). Die Verbindungen dieser Leitungen untereinander und zu den Ventilen (13,21) erfolgte über 1/8 Zoll-Swagelock-Verschraubungen. Die Verbindungen der Leitungen zu den Glasteilen (Kühlfallen, Sättiger und Strömungsmesser) erfolgte durch Sovirell-SVL 15 Glasverschraubungen.

Die benötigten Gase wurden den Stahlflaschen (1, 2a und 2b) über Druckminderventilen entnommen. Der zum Betrieb der Kapillarströmungsmesser notwendige konstante Vordruck (meist 0,8bar) wurde über die Feindruckregler (3) eingestellt. Ihre Eichung erfolgte mit Hilfe der Seifenblasenmethode. Wasserstoff und Helium wurden dann in den beheizten Röhren (4) durch einen BTS-Katalysator (Cu auf Silikagel) von Sauerstoffresten befreit. Die Trocknung der Gase erfolgte durch Sicapent (P_2O_5 auf Silikagel) in weiteren etwa 1 m langen Rohren (5), die einen inneren Durchmesser von 1,6 cm hatten. Über

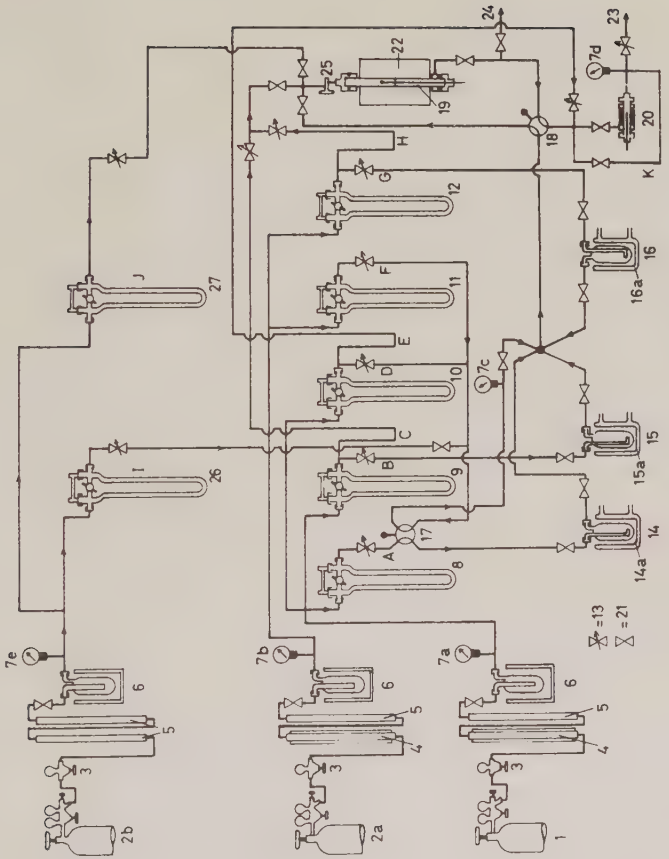


Abbildung 18: Apparativer Aufbau

Verzeichnis der Apparatebauteile

1	Wasserstoff - Stahlflasche
2a	Helium - Stahlflasche
2b	Sauerstoff - Stahlflasche
3	Feindruckregler
4	Kontaktrohre mit Cu - Kontakt
5	Trockenrohre
6	Kühlfallen
7a-e	Manometer
8-12,26,27	Kapillar - Strömungsmesser
13	Feinregulier - Nadelventile
14-16	Sättiger
14a-16a	Thermostatisier - Gefäße
17,18	Vierweghähne
19	Reaktor
20	Hydrier-Reaktor
21	Absperrventile
22	Klappbarer Heizofen
23,24	Anschlüsse zum Gaschromatographen
25	Injektionsblock

Absperr-Ventile (21) gelangten die Gase zur weiteren Trocknung in mit Molekularsieb 3Å (ausgeheizt bei 400°C) gefüllte Kühlfallen, die bei Wasserstoff und Helium mit flüssigem Stickstoff, bei Sauerstoff mit Aceton/ Trockeneis gekühlt wurden. Zur Kontrolle des Vordrucks dienten Federmanometer (7a,b,e). Durch T-Stücke und Kreuzungen konnten die 3 Gase auf insgesamt sieben Kapillarströmungsmesser (8-12,26,27) aufgeteilt werden. Hinter den Strömungsmessern 9, 10 und 12 konnten durch weitere T-Stücke wahlweise zwei weitere Teilströme eingestellt werden, so daß insgesamt 10 Teilströme erhalten werden konnten. Dabei dienten die Ströme C (Wasserstoff), H (Helium) und J (Sauerstoff) ausschließlich zur Reduktion und Vorbehandlung der Katalysatoren vor der Reaktion. In diese Leitungen, die zur Vorbehandlung dienten, konnte also nie Kohlenwasserstoff gelangen, der sich eventuell in den Kupferleitungen adsorbieren, beim nächsten Versuch mit dem strömenden Gas auf den frischen Kontakt gelangen und diesen vergiften konnte. Der Teilstrom E versorgte einen kleinen Hydrierreaktor (20) mit zusätzlichem Wasserstoff. Er wurde z.B. bei den Umsetzungen von Alkenen auf Aluminiumoxid in Gegenwart von Helium gebraucht. Die Ströme A, B, D, F, G dienten zur Bereitung beliebiger Reaktionsmischungen, sowohl von verschiedenen Kohlenwasserstoffen über die Sättiger 14, 15, 16 als auch von verschiedenen Helium-Wasserstoffgemischen. Durch Zuschalten von D (Wasserstoff) und F (Helium) konnten die Strömungsgeschwindigkeit beliebig variiert werden. Bei konstanter Gesamtströmungsgeschwindigkeit konnten durch verschiedene Einstellung der Teilströme A und D (Wasserstoff) oder F und G (Helium) beliebige Kohlenwasserstoff/Trägergasverhältnisse und damit Partialdruckänderungen eingestellt werden. Der Partialdruck der Kohlenwasserstoffe konnte ansonsten durch verschiedene Temperaturen der Wasserbäder 14 a bis 16 a

eingestellt werden, deren Temperatur durch Thermostate der Fa. Haake zu regeln waren. Sollten nur ein oder zwei Reaktanden eingesetzt werden, so war über den dritten Sättiger die Möglichkeit gegeben ein Katalysatorgift kontinuierlich zuzugeben. Der Teilstrom I diente der Untersuchung zum Einfluß des Sauerstoffs insbesondere bei Reaktionen von Alkenen auf Oxiden in Gegenwart von Helium als Trägergas. Er konnte aber auch zur Befeuchtung des Kontaktes gebraucht werden, da alle untersuchten Kontakte bei Reaktionstemperatur aus Sauerstoff und Wasserstoff Wasser bilden. Der Vierweghahn (17) gestattete eine größere Flexibilität der einzelnen Teilströme bezüglich der Trägergase und Sättiger, sonst hätten z.B. keine Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit reinem Helium (ohne Wasserstoff) hergestellt werden können. Der Vierweghahn (18) ließ eine Einstellung der Kohlenwasserstoffströme während der Ausheizphase des Katalysators zu.

Die Umsetzungen wurden in zwei verschiedenen differentiellen Reaktoren durchgeführt, die in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt sind. Bei Vorbehandlungstemperaturen bis 530°C wurde der Glasreaktor (Abbildung 19), bei Vorbehandlungstemperaturen bis 1000°C wurde der Quarzreaktor (Abbildung 20) verwendet. Beiden Reaktoren gemeinsam ist der mit einem Septum verschlossene Injektor zur diskontinuierlichen Zugabe von Katalysatorgiften mit Hilfe einer Injektionsspritze (25). Die Reaktionsgase wurden von oben durch das von einer Glas- bzw. Quarzfritte gehaltene Katalysatorbett geleitet. Die Schliffe des Quarzreaktors wurden durch Bienenwachs-Kolophonium gedichtet, wobei der obere Schliff gegen die vom Ofen abstrahlende Wärme geschützt und zusätzlich mit etwas Preßluft gekühlt wurde. In beiden Reaktoren waren koaxiale Rohre zur Aufnahme des für den jeweiligen Temperaturbereich vorge-

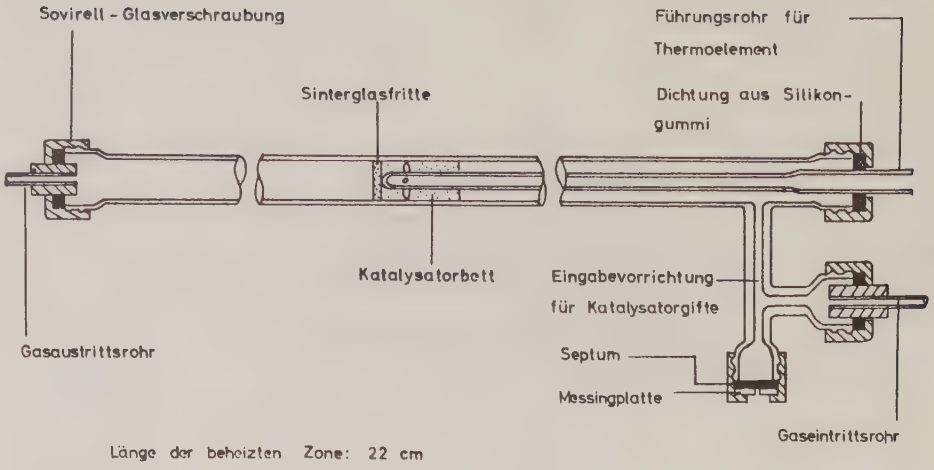


Abbildung 19: Differentieller Glasreaktor

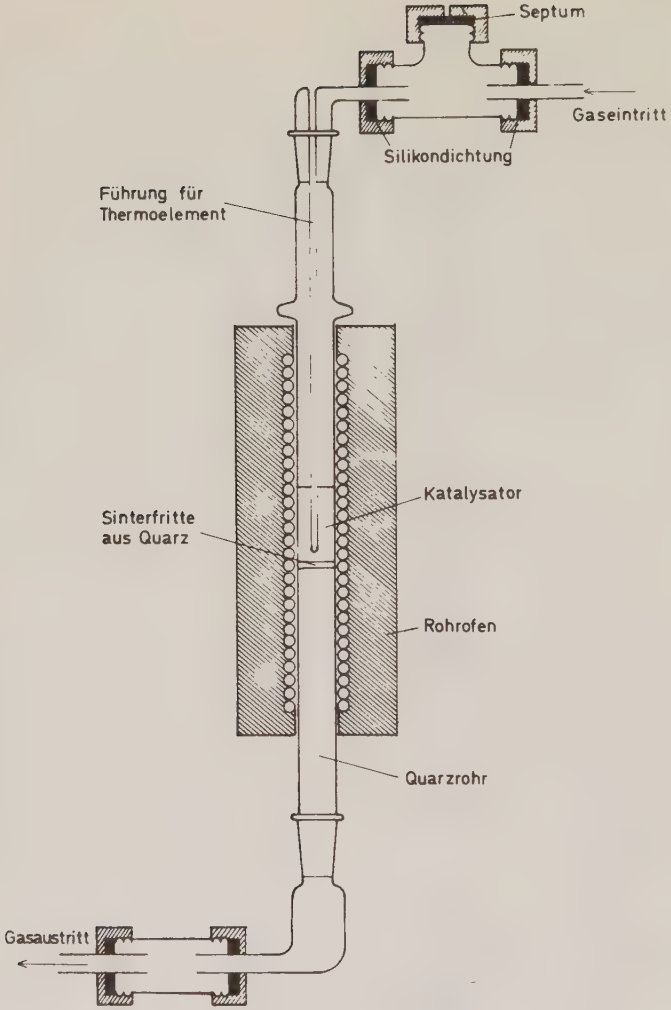


Abbildung 20: Differentieller Quarzreaktor

sehenen Thermoelements eingebaut. Die Messung des Druckabfalls im Reaktor geschah durch die Federmanometer 7 c und 7 d.

Die Reaktoren wurden mit Hilfe eines klappbaren Ofens (22) beheizt, der Betriebstemperaturen bis 1000°C erzeugte. Die Regelung erfolgte über ein NiCr-Ni-Thermoelement als Fühler mit einem PDPJ-Regler der Firma Metrawatt. Der nachgeschaltete Hydrierreaktor (20) wurde durch Heizdrähte, die durch keramische Ringe isoliert waren, direkt beheizt. Die Temperatureinstellung erfolgte über einen Transformator, die Temperaturmessung über ein Eisen-Konstantan Thermoelement. Die Temperatur wurde so eingeregelt, daß Spaltreaktionen und Skelettisomerisierungen nicht auftraten. Sie wurde aber andererseits möglichst hoch gewählt, um Verfälschungen der quantitativen Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei kleiner Betriebsdauer (Analyse nach 2min.) des Reformierreaktors durch Adsorptionsgleichgewichte auf dem Hydrierkontakt möglichst zu vermeiden. Als Hydrierkontakt diente ein Katalysator mit 10%Pt auf Silikagel. Zur völligen Aufhydrierung von Alkengemischen reichten auch bei hoher Strömungsgeschwindigkeit (200ml/min) etwa 250 mg dieses Kontaktes. Der Bypass K gestattete die schnelle Analyse von gesättigten und ungesättigten Produkten bei Einsatz von Alkenen nacheinander.

Über ein Feinregulierventil, mit dem leicht erhöhter Druck (bis 3bar) erzeugt werden konnte, wurde der Produktstrom direkt dem Gasprobeneinlaßteil eines Gaschromatographen zugeführt. Die injizierte Menge konnte durch verschiedene Dosierschleifen von 0,1 ml bis 2 ml variiert werden.

4.2. Versuchsdurchführung

Vor Inbetriebnahme der Apparatur wurde der BTS-Katalysator mit Hilfe von Wasserstoff aktiviert. Im Heliumkontaktrohr mußte der BTS-Katalysator etwa alle zwei Monate mit Wasserstoff regeneriert werden. Etwa in den selben Zeitabständen wurde auch das Sicapent ausgetauscht und das Molekularsieb ausgeheizt.

Vor jedem Versuch, insbesondere bei Wechsel des Einsatzproduktes, wurden die benötigten Leitungen etwa 20min. mit dem gewünschten Trägergas (bzw. Trägergasgemisch) gespült und über den Vierweghahn (18) ohne durch den Reformierreaktor zu strömen direkt in die Abluft geleitet. Der Reaktor wurde separat über E oder H gespült und bei ca. 500°C ausgeheizt um eventuell an der Glaswand adsorbierte Reste Kohlenwasserstoff zu entfernen. Dieses Spülgas wurde über (24) ebenfalls in die Abluft geleitet. Der Reaktor wurde dann mit der gewünschten Katalysatormenge beschickt und nochmals mit etwa 100ml/min. Trägergasströmung gespült um z.B. Luftsauerstoff vor dem Aufheizen zu entfernen. Das Ausheizen (und auch die Reduktion bei Pt-Katalysatoren) geschah meist bei 530°C, um dem Kontakt einen den technischen Bedingungen ähnlichen Betriebszustand zu geben. Als Reaktionstemperatur wurde aus Gründen, die später noch erläutert werden, 370°C gewählt. Während der Aktivierungsperiode von etwa einer Stunde (längeres Ausheizen brachte im allgemeinen keine nennenswerte Änderung der katalytischen Eigenschaften) wurde mit Hilfe der Strömungsmesser der gewünschte Kohlenwasserstoff-Trägerstrom eingestellt (meist 50ml/min.) und seine Reinheit durch gaschromatographische Analyse bestimmt. Bei Einsatz von Alkenen wurde so auch kontrolliert, ob die Betriebsbedingungen des Hydrierkontaktes nicht zu Spaltung oder Skelett-

isomerisierungen führten. (Mit zunehmendem Alter des Hydrierkontaktes konnte die Betriebstemperatur immer mehr erhöht werden, ohne daß diese Reaktionen auftraten.) Nach Abkühlen des Reaktors auf die gewünschte Reaktionstemperatur wurden die Absperrventile oberhalb und unterhalb des Reaktors, sowie das Ventil zur Abluft geschlossen und der Vierweghahn (18) so umgelegt, daß der Kohlenwasserstoff/Trägergasstrom nach Öffnen der entsprechenden Absperrventile oberhalb und unterhalb des Reformierreaktors über den zu untersuchenden Katalysator strömen konnte. Bei Einsatz von Alkenen wurde der Kohlenwasserstoff/Trägergasstrom über den Hydrierkontakt (20), bei Einsatz von Alkanen über den Bypass K zum Gaschromatographen geleitet. Die erste Probenahme erfolgte in der Regel 2min. nach der Umschaltung des Trägergasstromes.

Kohlenwasserstoff	n-Hexan	n-Hexen
eingesetzte Menge	32,3mg/min	4,0mg/min
Wasserstoffströmung unter Raumbedingungen	100ml/min	60ml/min
Molverhältnis H_2/KW	10:1	75:1
Katalysatoreinwaage	1g	0,16g
Kontaktzeit	0,108sec.	0,029sec.
Raumgeschwindigkeit	33333h^{-1}	124000h^{-1}
Ausheiztemperatur	530°C	
Reaktionstemperatur	370°C	

Tabelle 7: Zusammenfassende Darstellung der Reaktionsbedingungen

Durch wiederholte Eingabe einer Gasprobe in den Chromatographen konnte die zeitliche Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität des jeweiligen Katalysators von seiner Betriebsdauer bestimmt werden. Aussagen zu Mechanismen oder zur Kinetik wurden dann meist durch Extrapolation auf den frischen Kontakt, d.h. durch Extrapolation auf die Betriebsdauer Null erhalten. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Reaktionsbedingungen nochmal zusammengefaßt.

4.3. Verwendete Gase und Kohlenwasserstoffe

Die bei den Umsetzungen eingesetzten Gase waren nachgereinigter Wasserstoff der Reinheit 5,0, nachgereinigtes Helium der Reinheit 4,6 und nachgereinigter Sauerstoff der Reinheit 4,5 von der Firma Messer, Griesheim. Tabelle 8 zeigt die Analysendaten der von verschiedenen Firmen bezogenen Kohlenwasserstoffe. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Verunreinigungen wurden bei der Auswertung so behandelt, als ob sie in gleicher Weise reagiert hätten wie das Edukt. Die dann zurückgebliebene Restverunreinigung wurde von dem aus dem Edukt gebildeten Produkt, das identisch ist mit der Verunreinigung, abgezogen und dem Edukt zugeschlagen.

n-Hexan, Methylcyclopentan und Cyclohexan wurden über eine mit Braunschweiger Wendeln (3x3mm) gefüllte Kolonne fraktioniert. Die Kolonnenlänge betrug 1m, der innere Durchmesser 2,5cm. Vor allem zur Entfernung von Methylcyclopentan aus n-Hexan war ein sehr hohes

Substanz Firma	Gehalt in Gew%	Nebenbestandteile in Gew%	
n-Hexan p.a. Merck	99,7	2-Methylpentan 3-Methylpentan Methylcyclopentan	0,050 0,157 0,082
n-Hexan Fluka	99,5	3-Methylpentan Methylcyclopentan	0,157 0,322
Methylcyclo- pentan Fluka	98,9	Cyclohexan Hexan	0,31 0,81
Cyclohexan Merck	99,4	Methylcyclopentan Benzol	0,532 0,039
Hexen-1 Henkel	99,9	Cyclopenten 2-Methylpentene 3-Methylpentene	0,027 0,025 0,029
Hepten-1 Baker	99,2	2-Methylhexene 2,3-Dimethylpenten 3-Methylhexene Äthylpentene	0,259 0,087 0,362 0,115
2-Methylpenten-1 Fluka	99,7	3-Methylpentene Hexene	0,005 0,235
cis 4-Methyl- penten-2 Fluka	99,8	3-Methylpentene Hexene	0,09[illegible] 0,05[illegible]
3-Methylpenten-1 Fluka	99,9	2-Methylbutene	0,065
2,3-Dimethyl- buten-1 Fluka	99,9	Hexene	0,090
3,3-Dimethyl- buten-1 Fluka	98,1	2-Methylbutene Pentene	1,820 0,100
2,3,3-Trimethyl- buten-1 Aldrich	99,6	Butene 2-Methylpentene 2,2-Dimethylpenten	0,083 0,288 0,059
2-Methylhexen-1 Aldrich	99,7	2-Methylpentene Hexene	0,090 0,107
3-Methylhexen-1 Aldrich	99,999		
Hexadien-1,5 Aldrich	99,5	2-Methylbutene 3-Methylpentene	0,187 0,222

Tabelle 8: Verwendete Kohlenwasserstoffe

(Die Analyse der Alkene erfolgte nach deren Hydrierung)

Rücklaufverhältnis erforderlich, so daß zur Destillation von 1 l Hexan ca. 6 Wochen benötigt wurden. Die durch Destillation erzielte Reinheit der drei Kohlenwasserstoffe war größer 99.999%. Diese Reinheit war aber unbedingt erforderlich, da der Umsatz bei den Vergiftungsexperimenten und den Dehydrierungsversuchen teilweise kleiner als 1% war und gerade die Produkte interessant waren, die als Verunreinigungen in den betreffenden Kohlenwasserstoffen vorlagen.

4.4. Herstellung der Katalysatoren

Als Katalysatoren wurden sowohl Aluminiumoxide verschiedener Herstellungsweisen sowie gemischte Aluminiumsilikate (Al_2O_3-SiO_2) und Aluminiumboroxide (Al_2O_3-B_2O_3) verwendet. Als Standardkontakt diente γ-Tonerde der Firma Merck, deren Kenndaten in Tabelle 9 angegeben sind. Die γ-Tonerde enthält oberflächlich gebundene Natrium- und Eisenionen. Sie ist als solche auch nach Ausheizen bei 600°C völlig inaktiv. Um sie in einen aktiven Zustand zu überführen muß sie mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit gekocht und mit bidestilliertem Wasser gründlich gewaschen werden. Nach Trocknen über Nacht bei 120°C und 4-stündigem Calcinieren bei 550°C ist sie betriebsbereit. Dieser so hergestellte Kontakt wird im folgenden mit Al_2O_3-N bezeichnet. Ein Teil des so hergestellten Katalysators wurde noch durch Halogenieren modifiziert. Dies geschah durch Einbringen des Kontaktes in eine NH_4F bzw. NH_4Cl-Lösung, die soviel F^- bzw. Cl^--Ionen enthielt, daß der Katalysator nach Eindampfen der Lösung im Vakuum, Trocknen bei 120°C und

Calcinieren bei 550°C 0,58 Gewichtsprozent Cl^- bzw. 1% F^- enthielt. Diese Werte wurden durch eine entsprechende Analyse bestätigt.

Cl^-	0,015 %	+
SO_4^{2-}	0,05 %	+
Fe	0,03 %	+
As	0,0005 %	+
Spez. Oberfläche	79,4 $\pm$ 2,1 m^2/g	++
Dichte (in Benzol)	3,42 g/cm^3	
Schüttdichte	1,07 g/cm^3	
Mittlerer Porenradius	45 Å (4,5 nm)	+
Spez. Porenvolumen	0,25 cm^3/g	+
Wassergehalt	ca. 4 %	
pH-Wert einer 10%-igen wässrigen Aufschlämmung	ca. 7	

\+ Herstellerangaben

++ Bestimmt mit einem Areameter der Fa. Ströhlein, Düsseldorf

Tabelle 9: Kenndaten der unbehandelten γ-Tonerde von Merck

Ein zu Vergleichszwecken herangezogenes γ-Aluminiumoxid C der Firma Degussa, an dem IR-spektroskopische Messungen adsorbierter Moleküle durchgeführt wurden und noch durchgeführt werden (64,65), konnte aufgrund seiner Feinkörnigkeit (20-30nm Korngröße) erst nach Aufschlämmen des Kontaktes in bidestilliertem Wasser, gründlichem Nachwaschen, Trocknen bei 120°C und Calcinieren bei 550°C eingesetzt werden. Trotz dieser gleichen Vorbehandlung kann nicht sichergestellt werden,

daß diese beiden Kontakte nicht durch unterschiedliche Calcinierungsbedingungen bei den Herstellern andere Oberflächeneigenschaften besitzen, so daß die sich ergebenden Reaktivitätsunterschiede evt. nicht von den unterschiedlichen Fällungsbedingungen herrühren.

Daher wurde noch eine Reihe reiner Aluminiumoxide hergestellt, die bei gleichen Fällungsbedingungen unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen ausgesetzt waren. (Im folgenden mit Al_2O_3-300, Al_2O_3-500, Al_2O_3-700, Al_2O_3-900 und Al_2O_3-1100 bezeichnet). Zur Fällung wurden etwa 300g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 1,5 l bidestilliertem Wasser gelöst und mit verdünntem Ammoniak (ca. 180ml) auf pH 8 gebracht. Das ausgefallene Aluminiumhydroxid (Pseudoböhmit) wurde 3 mal mit bidestilliertem Wasser gewaschen und durch Zentrifugieren vom Wasser getrennt. Das Pseudoböhmit wurde über Nacht bei 120°C getrocknet und bei den entsprechenden Temperaturen 4h calciniert. Die dabei erhaltenen Oberflächen sind in Tabelle 10 aufgeführt, sie wurden mit Hilfe eines Areameters der Fa. Ströhlein bestimmt. Der relative Fehler dieser Methode ist in der Regel besser als $\pm$ 2%.

Oxid	Oberfläche in m^2/g
γ-Al_2O_3-300	247,2
γ-Al_2O_3-500	197,7
γ-Al_2O_3-700	147,5
γ-Al_2O_3-900	81,3
γ-Al_2O_3-1100	9,4

Tabelle 10: Oberflächen von γ-Al_2O_3 nach Vorbehandlung bei verschiedenen Calcinierungstemperaturen

Zur Herstellung der Mischkatalysatoren wurde ebenfalls auf diese Weise durch Fällung hergestelltes Aluminiumhydroxidgel mit Siliziumhydroxid- bzw. Borsäuregel mit Hilfe eines kräftigen Rührers bei hoher Drehzahl vermischt. Die Berechnung der einzelnen Mischungsverhältnisse erfolgte nach Bestimmung der jeweiligen Trockenmasse. Zur Begrenzung der Oberfläche dieser Mischoxide - und damit auch des Umsatzes - wurden sie nach der Trocknung bei relativ hoher Temperatur 700°C calciniert. Die erhaltenen Oberflächen je g Mischoxid sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Al_2O_3-SiO_2 Mischoxide Gew% SiO_2	Oberfläche in m^2/g		Al_2O_3-B_2O_3 Mischoxide Gew% B_2O_3	Oberfläche in m^2/g
0	151,6		0	151,6
3	187,9	+	2,5	180,8
6	189,9	+	5	189,9
10	170,8		7,5	191,1
15	223,7	+	10	193,7
20	180,2		15	201,8
30	202,4		20	220,5
40	212,4		25	185,6
50	265,7			
60	267,6			
70	328,6			
80	367,7			
90	412,9			
100	578,3			

Tabelle 11: Oberflächen der Mischoxide Al_2O_3-SiO_2 und Al_2O_3-B_2O_3
+ später hergestellte Mischungen

Die Herstellung des Kieselgels erfolgte durch Zusammengeben von 267g Kieselsäuretetraäthylester, 250g konz. HNO_3 und 1000ml bidest. Wasser. Diese Mischung wurde in einem verschlossenen Gefäß drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und einen Tag auf 50°C erhitzt. Das ausgefallene Kieselgel wurde wieder 3 mal mit bidest. Wasser gründlich gewaschen und jedesmal gründlich durch Zentrifugieren vom Wasser getrennt. (Das Waschwasser wurde auf Chlorid und Nitrat untersucht). Das Borsäuregel wurde durch Aufschlämmen käuflicher Borsäure in bidest. Wasser erhalten.

Das Auswaschen nach dem Mischen von Aluminiumhydroxid und Borsäuregel erfolgte mit kaltem Wasser, da sowohl $Al(OH)_3$ wie H_3BO_3 etwas wasserlöslich sind. Nach Mischen und Calcinieren wurden keine quantitativen Bestimmungen der Zusammensetzungen mehr durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse des Kapitel 5.3.1. mit Abbildung 17 zeigt, daß ein Teil der Borsäure beim Waschprozeß in Lösung gegangen sein kann. Ein bei allen Mischoxiden etwas geringerer realer B_2O_3-Anteil als angegeben beeinflußt aber nicht die Schlußfolgerungen, die aus den Umsetzungen auf diesen Kontakten gezogen wurden.

Auf einen Teil der Oxide (die unvorbehandelte γ-Tonerde von Merck, das Al_2O_3-(N), das Al_2O_3-1%F, das 20%B_2O_3/Al_2O_3-Mischoxid und das 70%SiO_2/Al_2O_3-Mischoxid) wurde noch jeweils 0,3% Platin in Form von $H_2[PtCl_6]$ aufgebracht. Hierzu wurden die Oxide in eine wässrige Lösung der Hexachloroplatinsäure eingetragen, unter Vakuum von Wasser befreit, bei 120°C über Nacht getrocknet und bei 530°C 4h calciniert. Die Formierung des Platins durch Reduktion mit H_2 geschah erst kurz vor der Reaktion.

4.5. Gaschromatographische Analyse

Der Produktstrom wurde direkt dem Gasprobeneinlaßteil eines Gaschromatographen F22 der Firma Perkin Elmer, Überlingen zugeführt. Die Größe der Dosierschleife wurde der Verdünnung (dem Partialdruck) des Reformats im Wasserstoffstrom so angepaßt, daß der Hauptpeak einerseits noch im linearen Anzeigebereich des Flammenionisationsdetektors lag, daß andererseits aber die Produkte, die nur in geringer Menge gebildet wurden, noch mit hinreichender Empfindlichkeit erfaßt wurden. Als Trennsäule diente eine 25m lange Glaskapillare, die mit Squalan als Trennflüssigkeit versehen war. Diese Säule hatte etwa 4500 theoretische Böden pro Meter bezogen auf Hexan. An den Gaschromatographen war ein elektronischer Integrator (Autolab System IV der Fa.Spectra Physics) angeschlossen, der sowohl die Bruttoretentionszeiten als auch die Peakflächen der einzelnen Substanzen ausdruckte. Die Chromatogramme wurden zusätzlich durch einen Kompensationsschreiber aufgezeichnet (Kompensograph III der Fa. Siemens). Die Gerätebedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Säulentemperatur:	ca. 25°C (Rt)
Injektorblocktemperatur:	100°C
Detektorblocktemperatur:	100°C
Trägergas:	N_2
N_2-Strömung:	0,6ml/min
Strömungsteilung:	1:250
H_2-Strömung:	42ml/min
Druckluftströmung:	420ml/min
Anstiegsempfindlichkeit des Detektors	6,25 µV/sec

Tabelle 12: Gerätebedingungen bei der gaschromatographischen Analyse

Wurden Reformierreaktionen mit Hexan bzw. Hexen als Edukte durchgeführt, so wurden alle Kohlenwasserstoffe bis auf Methan und Äthan mit befriedigender Güte getrennt. Bei Heptan/Hepten als Einsatzkohlenwasserstoffe konnten 1,1-Dimethylcyclopentan und 2,3-Dimethylpentan (Retentionsindexdifferenz 0,9) sowie 1,3-trans-Dimethylcyclopentan und 3-Äthylpentan (Retentionsindexdifferenz 1,4) nicht getrennt werden. Aus dem Reaktionsverhalten der Katalysatoren konnte aber geschlossen werden, ob der jeweilige Ring Hauptprodukt war oder der verzweigte Kohlenwasserstoff. Die Analysendauer betrug bei C_6-Kohlenwasserstoffen als Edukte ca. 6min, bei C_7-Kohlenwasserstoffen ca. 10min. Die Zuordnung der einzelnen Peaks erfolgte entweder durch direkten Retentionszeitvergleich (Einspritzen der Reinsubstanz) oder durch Vergleich errechneter Retentionsindices (84,85) mit tabellierten Werten.

Da der bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen im FID erzeugte Ionenstrom bezogen auf die Masseneinheit nicht für jede Substanz gleich ist, müssen die vom Integrator ermittelten Flächenwerte F_i noch mit stoffspezifischen Korrekturfaktoren f_i multipliziert werden, damit der auf diese Weise ermittelte korrigierte Flächenwert F_i dem Massenanteil G_i der Substanz direkt proportional ist. Die Korrekturfaktoren f_i werden meist auf den für Benzol willkürlich gleich 1,000 gesetzten Wert bezogen. Bei Zumischung von Benzol als Standard läßt sich f_i für die Substanz i experimentell ermitteln:

$$f_i = \frac{\text{Masse i} \cdot \text{Peakfläche Benzol}}{\text{Masse Benzol} \cdot \text{Peakfläche i}}$$

Da nach Arbeiten von Friedhofen (86) bei der experimentellen Bestimmung von f_i mit einem Fehler von $\pm$ 7%

relativ zu rechnen ist, wurden die f_i in dieser Arbeit nach einer üblichen Näherungsformel (87) berechnet

$$f_i = \frac{M_i \cdot 72}{n_i \cdot 12} \cdot M_B = \frac{0{,}0769 \cdot M_i}{n_i}$$

M_i = Molmasse der Substanz i

M_B = Molmasse Benzol

n_i = Kohlenstoffzahl der Substanz i

Diese so ermittelten f_i-Werte ergaben zusammen mit den vom Integrator ausgedruckten Flächenwerten F_i die Massenanteile:

$$G_i = \frac{f_i \cdot F_i}{\sum_{i=1}^{n} f_i \cdot F_i} \cdot 100$$

Diese Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogrammes, das gleichzeitig die Molprozente sowie die Gewichts- und Molanteile der Reaktionsprodukte berechnete. Ferner wurden bestimmte Produktgruppen zusammengefaßt (Spalt-, Isomerisierungs- und Cyclisierungsprodukte).

Das Rechenprogramm umfaßte noch insgesamt drei Korrekturmöglichkeiten

1. Verunreinigungen des Einsatzkohlenwasserstoffs wurden so behandelt, als ob sie genauso reagieren würden wie das Edukt. Die so entstandenen Produkte wurden den jeweiligen Produkten des Einsatzkohlenwasserstoffs zugeschlagen. Die Restverunreinigungen wurden nun von den entsprechenden Produkten subtrahiert und zum Einsatzkohlenwasserstoff addiert.

2. Wurden zwei Peaks nicht gut getrennt und dadurch vom Integrator nicht optimal erfaßt, so wurden ihre Flächen nach der Methode Retentionszeit • Höhe korrigiert.

3. Vor allem bei Vergiftungsversuchen mit geringem Umsatz mußte vom 3-Methylpentanpeak, das im Gleichgewicht mit dem Einsatzkohlenwasserstoff Hexan befindliche Hexen-1 abgezogen werden, das an gleicher Stelle im Chromatogramm erscheint wie 3-Methylpentan.

4.6. Verweilzeit und Katalysatornutzungsgrad

Die wahre Verweilzeit von Reaktanden an der Katalysatoroberfläche ist experimentell nur sehr schwer zugänglich, da Moleküle die in das Poreninnere gewandert sind naturgemäß länger in der Katalysatorschüttung verbleiben als solche, die nur an der äußeren Oberfläche verbleiben. Es wird daher unter der Annahme einer Pfropfenströmung für Rohrreaktoren mit Schüttgutkontakten eine Kontaktzeit definiert, die angibt in welcher Zeit das Gas in dem freien Volumen der Katalysatorschüttung einmal ausgetauscht wird:

$$t_k = \frac{V_{fr}}{\dot{V}_D}$$

V_{fr} = freies Volumen in der Katalysatorschicht in ml

$\dot{V}_D$ = durchgesetzte Einsatzmenge unter Versuchsbedingungen in ml/s

Das freie Volumen ergibt sich aus dem spezifischen Schüttvolumen abzüglich des spezifischen Festkörpervolumens (der reziproken Dichte) und des Porenvolumens. Für die γ-Tonerde von Merck erhält man:

spez. Schüttvolumen	: 0,93 ml/g
-spez. Festkörpervolumen	: 0,29 ml/g
-spez. Porenvolumen	: 0,25 ml/g
spez. Zwischenkornvolumen	: 0,39 ml/g

Die Berechnung der durchgesetzten Einsatzmenge in ml/s ist im differentiellen Reaktor besonders einfach, da der Druckabfall im allgemeinen vernachlässigbar klein ist. Sowohl bei der Umsetzung von Alkanen als auch bei der Umsetzung von Alkenen liegen im wesentlichen volumenbeständige Reaktionen vor, so daß die unter Raumbedingungen ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten nur noch auf Reaktionstemperaturen umgerechnet werden müssen. Für den Einsatz von Alkanen erhält man auf diese Weise eine Kontaktzeit von 0,108 sec/g, für den Einsatz von Alkenen erhält man eine Kontaktzeit von 0,180 sec/g bzw. 0,029 sec für die eingesetzte Standardmenge von 0,16g.

Ist die wahre Kontaktzeit in den Poren sehr viel größer als diese so berechnete Kontaktzeit, verarmt das Reaktionsgemisch in den Poren bedeutend schneller an Edukt als an der Katalysatoroberfläche, die Reaktion wird langsamer als ihrem Partialdruck entspricht und Sekundärprodukte können im verstärktem Maße auftreten. In diesem Fall ist die Reaktion diffusionsgehemmt und der Kontakt wird nicht mehr optimal genutzt. Man definiert daher den Katalysator-Wirkungsgrad als Verhältnis der tatsächlich gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit zu derjenigen, die vorliegen würde, wenn die gesamte innere Oberfläche des Katalysator-

korns derselben Reaktandenkonzentration ausgesetzt wäre wie die äußere Oberfläche. Für volumenbeständige isotherme Reaktionen erster Ordnung ergibt sich für kugelförmige Katalysatorkörner folgender Zusammenhang (88):

$$\eta = \frac{3}{\phi} \cdot \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right]$$

$$\phi = d \sqrt{k \cdot \sigma \; / D_{eff}}$$

d = Korndurchmesser

k = Reaktionsgeschwindigkeit je Flächeneinheit

σ = Oberfläche des Katalysators je Volumeneinheit

D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient

Meist ist aber die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht bekannt, so daß Näherungsformeln benutzt werden. Nach C. Wagner (88) gilt:

$$\eta \approx 1 - \frac{1}{18} \cdot \frac{\kappa}{\zeta} \cdot \frac{R^2}{D_{eff}}$$

wobei $\kappa = \frac{\dot{V}}{V} \cdot \ln \frac{c_o}{c_1}$

und $\dot{V}$ = Volumengeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen

V = Gesamtvolumen der Schüttung

c_o = Konzentration des Einsatzstoffes vor der Schüttung

c_1 = Konzentration des Einsatzstoffes nach der Schüttung

ζ = relatives Kornvolumen = $\frac{\text{Kornvolumen (Skelett + Poren)}}{\text{Gesamtvolumen der Schüttung}}$

R = Radius der Körner

D_{eff} läßt sich für n-Hexan nach einer Arbeit von R.L. Gorring und A.J. DeRosset (89) über Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen in einem Aluminiumoxid mit einem mittleren Porendurchmesser von 86 A für eine Temperatur von 370°C zu 0,0037 $cm^2 \cdot s^{-1}$ abschätzen. Höffkes (21) hat unter der Voraussetzung, daß sich dieser Wert auch auf die γ-Tonerde von Merck mit einem mittleren Porendurchmesser von 90 A übertragen läßt, für die Umsetzung von n-Hexan einen Katalysatornutzungsgrad von 99,8% berechnet. In der vorliegenden Arbeit waren vor allem die Wirkungsgrade der oxidischen Katalysatoren an denen vergleichende Umsetzungen von Olefinen durchgeführt wurden von Interesse. Für eine Reaktionstemperatur von 370°C und unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient von Hexen-1 etwa gleich dem des Hexans ist, ergeben sich unter der ungünstigsten Voraussetzung, daß alle Katalysatorkörner der benutzten Siebfraktion (140µm bis 240µm) den größtmöglichen Radius von 0,012 cm haben, folgende Katalysatornutzungsgrade

Al_2O_3-N	99,3 %
Al_2O_3-0,58%Cl	97,0 %
Al_2O_3-1% F^-	60,0 %

Bei dem fluorierten Aluminiumoxid erreicht man nach der Rechnung offenbar schon langsam den transportkontrollierten Bereich. Unter der Voraussetzung des kleinstmöglichen Radius (0,007cm) berechnet sich der Katalysatorwirkungsgrad allerdings schon zu 86% und bei 200°C Reaktionstemperatur zu 93 bzw. 98% (bei 0,012 bzw. 0,007cm Radius und einem Diffusionskoeffizienten von 0,0020cm^2/s). Da jedoch die Arrhenius-

gerade im Bereich von 200°C bis 400°C Reaktionstemperatur konstante Steigung aufweist, sollten die im Kapitel 5.3.1. angegebenen Reaktionsraten im wesentlichen noch chemische Geschwindigkeitskonstanten sein und daher einen direkten Vergleich zu den auf Al_2O_3-N und chloriertem Al_2O_3 gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten erlauben.

Für die Silizium- und Boraluminiumoxide konnten keine Katalysatornutzungsgrade berechnet werden, da weder der mittlere Porendurchmesser noch der effektive Diffusionskoeffizient bekannt waren. (Die alleinige Bestimmung des mittleren Porendurchmessers für eine Umrechnung der Daten von Gorring und DeRosset reicht nicht aus, da der Labyrinthfaktor unbekannt ist.) Da die Aktivierungsenergien aber in einem Temperaturbereich von 200 bis 400°C konstant und -wie die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten- etwa in derselben Größenordnung lagen wie bei den fluorierten Aluminiumoxiden, sollten die Meßwerte auch hier die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktion wiedergeben.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1. Untersuchungen zur selektiven Vergiftung der Katalysatorkomponenten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Wie schon im Kapitel 2 erwähnt, konnte Höffkes (21) als erster durch wechselseitige Vergiftung der Platin- bzw. Oxidkomponente bestimmen, in welchem Ausmaß die beiden Komponenten an den Spalt-, Isomerisierungs- und Cyclisierungsreaktionen beteiligt sind. In dieser Arbeit wurden drei unterschiedlich vorbehandelte Katalysatoren untersucht. Die Kontakte unterschieden sich zum einen in der Platinfläche und zum anderen im Chlorgehalt. Bei einer Reaktionstemperatur von 370°C sollen Isomerisierung und Benzolbildung zu etwa gleichen Teilen auf dem Platin bzw. über den bifunktionellen Mechanismus auf dem Oxid ablaufen, während Spaltreaktionen und Methylcyclopentanbildung bevorzugt durch Platin katalysiert werden sollen. Eine Steigerung des Chlorierungsgrades bewirkte eine Bevorzugung des bifunktionellen Mechanismus bei etwa gleicher Gesamtaktivität, eine Vergrößerung der Platinfläche bewirkte eine Verlagerung der Gesamtreaktion auf die Platinkomponente bei erhöhter Gesamtaktivität. Es sollte nun in der vorliegenden Arbeit zunächst untersucht werden, ob sich diese Ergebnisse auf mehr technische Reaktionsbedingungen insbesondere auf eine höhere Temperatur übertragen lassen. Im Abschnitt 5.6. wird diese Methode nochmal angewendet zur Beantwortung der Frage wie sich bei bifunktionellen Katalysatoren Selektivitätsunterschiede bei gleicher Gesamtaktivität ergeben.

Um einen ersten Überblick zu erhalten in welcher Weise die Reformierreaktion von der Reaktionstemperatur ab-

hängt und bis zu welcher Reaktionstemperatur eine Messung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten sinnvoll ist, wurden die Aktivierungsenergien der ablaufenden Reaktionen bestimmt. Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, erhält man dabei im Arrheniusdiagramm insbesondere für die Spalt- und Isomerisierungsreaktionen keine vernünftigen Geraden.

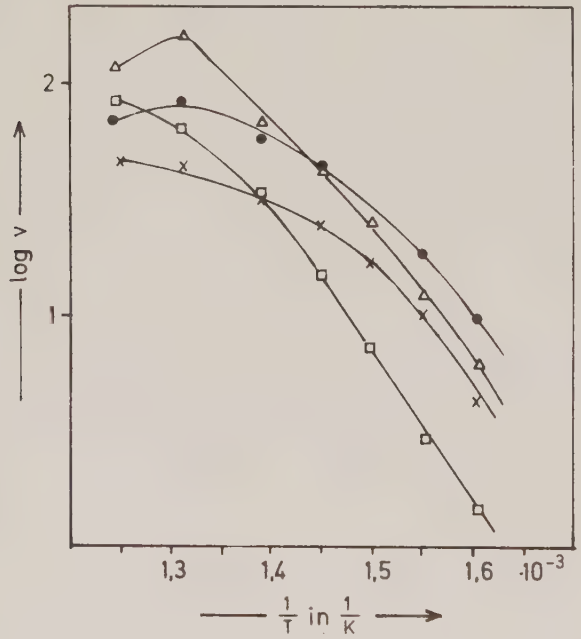


Abbildung 21: Arrhenius-Diagramm für die Umsetzung von n-Hexan auf $Pt-Al_2O_3$-Kontakt

Nur für die Methylcyclopentan- und Benzolbildung lassen sich aus den Steigungen die Aktivierungsenergien zu etwa 100 bzw. 130kJ/mol bestimmen. Eine Auswertung der " Arrheniusgeraden " für die Isomerisierung liefert im unteren Bereich etwa 96kJ/mol und im oberen Bereich etwa 46kJ/mol, die Kurve besitzt also mit steigender Temperatur eine abnehmende Steigung. Dasselbe gilt für die Spaltreaktion. Diese verringerte Reaktivität bei höheren Reaktionstemperaturen läßt sich nicht durch eine unterschiedliche Selbstvergiftung der einzelnen Reaktionen erklären, da für jede Meßtemperatur die Reaktivitäten in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des Kontaktes gemessen wurden. Die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden auf die Betriebsdauer Null extrapoliert, d.h. auf den unvergifteten Kontakt. Andererseits ist es unwahrscheinlich, daß Isomerisierung und Spaltung schon im transportkontrollierten Reaktionsbereich ablaufen, was auch eine Betrachtung der Katalysatornutzungsgrade zeigt, die bei einer Reaktionstemperatur von 450^{o}C je nach Radius des Katalysators noch 93 bis 99% betragen. Außer durch die Reformierreaktion selbst ist der Vergiftungsmethode bei der angewendeten Reaktionstemperatur noch Grenzen gesetzt durch die Eigenschaften des Katalysatorgifts. Die Giftwirkung eines solchen Stoffes beruht im allgemeinen auf der Tatsache, daß dieser Stoff stärker adsorbiert wird als der Reaktand, also eine größere Adsorptionsenthalpie aufweist. Adsorptionsgleichgewichte mit größeren Wärmetönungen werden aber mit steigender Temperatur stärker auf die Seite der Desorption verlagert als solche kleinerer Wärmetönungen. (Aus diesem Grund werden auch viele technische Prozesse bei Temperaturen durchgeführt, bei denen die Reaktionen transportkontrolliert ablaufen, der Kontakt also nicht mehr voll genutzt wird.) Es mußte also vorab geklärt

werden bis zu welcher Temperatur die Wasservergiftung des Oxids und die Thiophenvergiftung des Platins noch durchgeführt werden kann. In 5.3.3. wird gezeigt werden, daß das säuregewaschene Aluminiumoxid erst ab Ausheiztemperaturen von 370°C für die Umsetzung von Olefinen aktiv wird. Versuche mit Aluminiumoxid, das bei 530°C ausgeheizt und nach Abkühlen auf 400, 430 und 450°C durch Injektion von Wasser rehydratisiert und damit vergiftet wurde, zeigten, daß das Oxid bei einer Reaktionstemperatur von 400°C nur sehr sehr langsam wieder etwas aktiv wurde, während bei 450°C Reaktionstemperatur schon nach 10min. eine merkliche Aktivität wieder vorhanden war. Auch bei einer Reaktionstemperatur von 430°C wird das Oxid nach der Wasservergiftung wieder etwas aktiv, so daß die Wasservergiftung nach der Pulsmethode nur bis 400°C Reaktionstemperatur angewendet werden kann.

Zur Überprüfung bis zu welcher Temperatur die Thiophenvergiftung des Platins erfolgen kann und welche Mengen hierzu nötig sind, wurde ein monofunktioneller Kontakt mit 0,3% Platin auf inaktivem nicht säuregewaschenem Aluminiumoxid hergestellt. Nach Einstellen einer konstanten Aktivität (~ 2h) wurden dann bei Reaktionstemperaturen von 340, 370, 400 und 450°C kleine Mengen einer Lösung von 10% Thiophen in n-Pentan eingespritzt. Nach jedem Puls des Vergiftungsmittels wurde die Reaktivität des Katalysators bestimmt. Bei Reaktionstemperaturen von 340, 370 und 400°C ließen sich die Kontakte vollständig vergiften, nicht so bei 450°C. Zur vollständigen Vergiftung des Platins bei den niedrigen Reaktionstemperaturen waren unterschiedliche Bedeckungsgrade des Platins mit dem Kontaktgift nötig. Mit steigender Reaktionstemperatur nahm das Verhältnis von zur Vergiftung notwendigen Thiophenmolekülen zu vorhandenen Platinatomen von 0,72 bei 340°C über

0,58 bei 370°C auf 0,52 bei 400°C ab. Die vergifteten Kontakte erlangten auch bei längerer Betriebsdauer kaum wieder merkliche Reaktivität.

Wie in Abbildung 22 (als Beispiel) zu sehen ist, werden die einzelnen Reaktionen durch das Kontaktgift unterschiedlich beeinflußt.

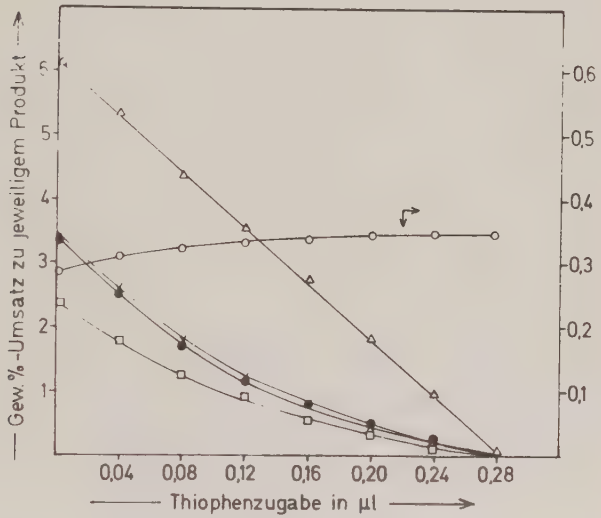


Abbildung 22: Thiophenvergiftung eines monofunktionellen Pt-Al_2O_3 Kontaktes bei 400°C Reaktionstemperatur

Die Geschwindigkeit für Spaltung, Isomerisierung und Benzolbildung werden stärker zurückgedrängt als die Methylcyclopentanbildung, während die Hydrier-Dehydrieraktivität vollständig erhalten bleibt wie am Kurvenverlauf für Hexen-3 zu sehen ist. Ganz anders ist das Vergiftungsverhalten bei 450°C Reaktionstemperatur (Abbildung 23).

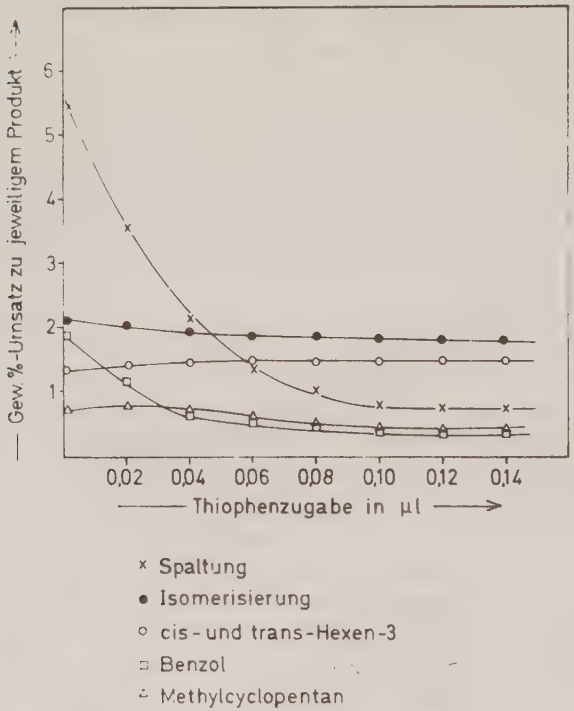


Abbildung 23: Thiophenvergiftung eines monofunktionellen Pt-Al_2O_3 Kontaktes bei 450°C Reaktionstemperatur

Eine vollständige Vergiftung läßt sich hier nicht mehr erreichen. Auch hier werden aber Reaktionen, die besonders aktive Zentren verlangen (deren Aktivierungsenergie besonders hoch ist), stärker zurückgedrängt. So lassen sich Spaltreaktionen und Benzolbildung zu fast 90% vergiften, während die Methylcyclopentanbildung sich nach anfänglicher Reaktivitätssteigerung nur zu etwa 20% vergiften läßt und die Isomerisierung nur zu 8%.

Eine Vergiftung nach der Pulsmethode war also auch hier nur bis 400°C Reaktionstemperatur möglich. Eine kontinuierliche Zuspeisung von Thiophen ist nicht möglich, da das Thiophen bei allen angeführten Reaktionstemperaturen auch die Aktivität des Oxids für die Umsetzung von Olefinen erniedrigt. Da bei den Versuchen angestrebt wurde, beide Komponenten unabhängig voneinander zu vergiften und bei Aufaddition der so erhaltenen Einzelreaktivitäten die Gesamtreaktivität wieder zu erhalten um so sicherzustellen, daß keine Beeinflussung vom Katalysatorgift der einen Komponente auf die unvergiftete Komponente existiert, wurden Versuche zur kontinuierlichen Vergiftung des Oxids mit Wasser nicht mehr durchgeführt.

Bei der Anwendung der Pulsmethode zur Katalysatorvergiftung hat Höffkes gefunden, daß das Platin durch die Wasserzugabe für bestimmte Reaktionen etwas aktiviert wird, daher mußten vor Durchführung der eigentlichen Vergiftungsversuche Korrekturfaktoren für diese Aktivitätssteigerung ermittelt werden. Hierzu wurde der monofunktionelle Platin-Aluminiumoxidkontakt genauso mit Wasser behandelt wie der bifunktionelle Platin-Aluminiumoxidkontakt bei gleicher Reaktionstemperatur behandelt werden sollte. Der so ermittelte Einfluß des Wasserpulses auf die Reaktivität des

Platins ist in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Bei der Wasservergiftung wurde wie folgt verfahren: Zunächst wurde die Reaktivität des bei 530°C unter Wasserstoff ausgeheizten Kontaktes nach 2min. Betriebsdauer gemessen. Dann wurde die Kohlenwasserstoffzufuhr unterbrochen und je 100m^2 Kontakt 20µl Wasser eingespritzt. Nach 15min. wurde der Kohlenwasserstoffstrom wieder geöffnet und nach 2min. Betriebsdauer wurde wieder die Reaktivität gemessen. Da vor allem bei 400°C Reaktionstemperatur nach 17min. das Oxid wieder eine geringe Aktivität erlangt hat, wurde nun noch 1,0µl Thiophen je 100m^2 Kontakt eingespritzt um diese Restreaktivität zu ermitteln. Die erneute Bestimmung der Reaktivität des Katalysators erfolgte aus Gründen die später noch erläutert werden erst 30min. nach der Thiophenzugabe.

In den Tabellen 14 bis 16 sind die Versuche zur Deaktivierung der oxidischen Komponente bei 340, 370 und 400°C zusammengefaßt. Spalte 1 gibt die Aktivität des unvergifteten Kontaktes, Spalte 2 die Aktivität des vergifteten Kontaktes und Spalte 3 gibt die Aktivität des vergifteten Kontaktes nach Abzug der Restaktivität des Oxids wieder. Die so erhaltene Platinaktivität wurde mit Hilfe der in Tabelle 13 aufgeführten Werte korrigiert (Spalte 4). Aus den Daten von Spalte 4 und Spalte 1 konnte der auf das Platin entfallende Anteil für die Isomerisierungsreaktionen die Methylcyclopentan- und die Benzolbildung errechnet werden (Spalte5). Der Wert für das Methylcyclopentan ist eventuell etwas zu hoch, da durch die Vergiftung des Oxids der Reaktionsweg über das Methylcyclopenten zum Cyclohexen und damit zum Benzol wegfällt. Andererseits muß der hier ermittelte Anteil für die Benzolbildung auf dem Platin -innerhalb der Fehlergrenzen der Methode- deshalb richtig sein, während bei der

Substanz	Reaktivität bei 340°C			Reaktivität bei 370°C			Reaktivtät bei 400°C		
	vor Wasserzugabe	nach Wasserzugabe	relative Reaktivität	vor Wasserzugabe	nach Wasserzugabe	relative Reaktivität	vor Wasserzugabe	nach Wasserzugabe	relative Reaktivität
1. Methan	0,32	0,10	0,31	0,41	0,28	0,68	0,38	0,24	0,63
2. Äthan	0,85	0,33	0,39	0,99	0,70	0,71	0,79	0,60	0,76
3. Propan	2,57	1,12	0,44	3,03	2,03	0,69	2,51	1,63	0,65
4. Isobutan	0,01	0		0,01	0		0	0	
5. Butan	1,58	0,64	0,41	1,84	1,23	0,67	1,44	1,00	0,69
6. Isopentan	0,07	0,02	0,29	0,17	0,12	0,71	0,13	0,09	0,69
7. Pentan	2,54	0,96	0,38	3,13	2,16	0,69	2,66	1,72	0,65
8. 2,2-DMB	0	0		0	0		0	0	
9. Cyclopentan	0,21	0,10	0,48	0,42	0,32	0,76	0,45	0,41	0,91
10. 2,3-DMB	0	0		0	0		0	0	
11. 2-Methylpentan	6,26	6,20	0,99	9,82	9,43	0,96	7,83	8,30	1,06
12. 3-Methylpentan	2,99	3,17	1,05	5,20	5,37	1,03	4,44	4,62	1,04
13. Hexen-(3)	0,06	0,06		0,09	0,08		0,30	0,29	
14. Hexan	77,45	86,18		64,34	67,77		64,08	65,03	
15. Methylcyclopentan	2,88	3,09	1,07	4,99	5,33	1,07	7,45	7,88	1,06
16. Benzol	2,18	1,79	0,82	5,56	5,74	1,03	7,54	8,19	1,09
17. Methylcyclopenten-(1)	0,03	0,03		0,05	0,05		0,08	0,08	

Tabelle 13: Reaktivität der Platinkomponente eines Platin-Aluminiumoxid (inaktiv) Katalysators vor und nach der Wasserzugabe bei verschiedenen Temperaturen

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans				auf Pt gebildeter Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Wasserzugabe	nach Korrektur für Restreaktivität des Oxids	nach Korrektur für Reaktivitätserhöhung durch Wasserzugabe	
1. Methan	,04	,03			
2. Äthan	,10	,09			
3. Propan	,25	,19			
4. Isobutan	0	0			
5. Butan	,19	,14			
6. Isopentan	0	0			
7. Pentan	,31	,24			
8. 2,2-DMB	,02	0			
9. Cyclopentan	,03	,01			
10. 2,3-DMB	,06	0			
11. 2-Methylpentan	4,59	3,99	3,99	4,03	87,8
12. 3-Methylpentan	2,37	1,62	1,62	1,54	65,0
13. Hexen-(3)	,03	,03			
14. Hexan	58,43	90,17			
15. Me-C'pentan	2,44	2,44	2,44	2,28	(93,4)
16. Benzol	1,12	,95	,95	1,16	103,4
17. Me-C'penten-(1)	,02	,01			
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,94	2,46		2,62	

Tabelle 14: Vergiftung der oxidischen Komponente bei 340 °C

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans				auf Pt gebildeter Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Wasserzugabe	nach Korrektur für Restreaktivität des Oxids	nach Korrektur für Reaktivitätserhöhung durch Wasserzugabe	
1. Methan	,08	,05			
2. Äthan	,16	,14			
3. Propan	,32	,31			
4. Isobutan	,01	0			
5. Butan	,29	,27			
6. Isopentan	,03	0			
7. Pentan	,48	,48			
8. 2,2-DMB	,05	0			
9. Cyclopentan	,06	,05			
10. 2,3-DMB	,16	0			
11. 2-Methylpentan	7,90	5,50	5,41	5,63	71,3
12. 3-Methylpentan	4,59	2,69	2,60	2,52	54,9
13. Hexen-(3)	,08	,09			
14. Hexan	77,60	81,06			
15. Me-C'pentan	4,82	4,85	4,81	4,50	(93,4)
16. Benzol	3,29	3,43	3,43	3,33	101,2
17. Me-C'penten-(1)	,08	,08			
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,71	2,04		2,31	

Tabelle 15: Vergiftung der oxidischen Komponente bei 370°C

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans				auf Pt gebildeter Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Wasserzugabe	nach Korrektur für Restreaktivität des Oxids	nach Korrektur für Reaktivitätserhöhung durch Wasserzugabe	
1. Methan	,08	,07			
2. Äthan	,18	,17			
3. Propan	,40	,34			
4. Isobutan	,02	0			
5. Butan	,35	,31			
6. Isopentan	,03	,01			
7. Pentan	,48	,49			
8. 2,2-DMB	,04	0			
9. Cyclopentan	,10	,09			
10. 2,3-DMB	,08	0			
11. 2-Methylpentan	4,44	3,33	2,74	2,58	58,2
12. 3-Methylpentan	3,24	2,15	1,37	1,31	40,4
13. Hexen-(3)	,27	,29			
14. Hexan	80,49	82,59			
15. Me-C'pentan	6,20	6,24	5,68	5,36	(86,5)
16. Benzol	3,47	3,70	3,72	3,41	98,4
17. Me-C'penen-(1)	,25	,25			
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,37	1,62		1,97	

Tabelle 16: Vergiftung der oxidischen Komponente bei 400°C

Vergiftung der Platinkomponente durch Thiophen der auf dem Oxid ermittelte Benzolanteil zu niedrig ausfallen muß, da das Primärprodukt der Benzolbildung über den bifunktionellen Mechanismus, das Methylcyclopentan, durch die Vergiftung der Platinfunktion nur noch in untergeordnetem Maße vorhanden ist. Da die Versuche zur Extrapolation des Reaktionsverhaltens auf technische Bedingungen dienen sollten, wurden für alle diese Vergiftungsversuche ein kommerzieller Katalysator von Houdry Hüls H 2440 eingesetzt. Dieser Kontakt besitzt 0,6%Pt auf γ-Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 200m^2/g. Er hatte bei gleicher Selektivität etwa die doppelte Aktivität wie ein selbst erstellter Kontakt mit 0,3%Pt auf γ-Tonerde mit 80m^2/g spezifischer Oberfläche, so daß auch bei allen anderen selbst erstellten Katalysatoren davon ausgegangen werden kann, daß sie kommerziellen Katalysatoren gleichen Typs vergleichbar sind.

Vor der Interpretation der Meßergebnisse seien noch die Versuche zur Thiophenvergiftung des Platins beschrieben. Bei diesen Versuchen wurde zunächst die Selbstvergiftung, die allerdings nur gering war, abgewartet. Die Reaktivität bei konstanter Aktivität sind in den Spalten 1 der Tabellen 17 bis 19 als Reaktivität des unvergifteten Kontaktes aufgeführt. Nach der Zugabe von 2,0µl Thiophen je g Kontakt (als 10%-ige Lösung in n-Pentan) wurden in Abständen von ca. 6 - 8min. Proben genommen und der Verlauf der Reaktivität verfolgt. Während Spaltung und Benzolbildung auf einer konstant niedrigen Aktivität bleiben, nehmen die Werte für die Isomerisierungsreaktion erst zu um dann wieder abzunehmen. Diese Beobachtung läßt sich so deuten, daß das Thiophen zwar fest auf dem Platin chemisorbiert ist, daß aber anfangs auch das Oxid durch aus dem Thiophen gebildetem H_2S deaktiviert wird. Während das physisorbierte H_2S nach ca. 20 bis

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans						auf das Oxid entfallender Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Zeitpunkt der Probennahme nach Thiopheneingabe					
		9'	15,5'	21'	28'	34'	
1. Methan	,05	0	0	0	0	0	
2. Äthan	,15	0	0	0	0	0	
3. Propan	,36	0	0	0	0	0	
4. Isobutan	0	0	0	0	0	0	
5. Butan	,24	,04	0	0	0	0	
6. Isopentan	0	0	0	0	0	0	
7. Pentan	,45	,05	,02	0	0	0	
8. 2,2-DMB	,02	,01	,03	,03	,03	,03	
9. Cyclopentan	,04	0	0	0	0	0	
10. 2,3-DMB	,06	,02	,04	,05	,06	,05	
11. 2-Methylpentan	4,53	,29	,52	,74	,87	,79	19,2
12. 3-Methylpentan	2,38	,28	,44	,60	,72	,66	30,2
13. Hexen-(3)	,02	,03	,03	,03	,03	,03	
14. Hexan	87,70	99,24	98,88	98,50	98,23	98,39	
15. Me-C'pentan	2,62	,04	,04	,05	,06	,05	2,3
16. Benzol	1,31	0	0	0	0	0	0
17. Me-C'penten-(1)	,01	0	0	0	0	0	
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,91	1,03	1,18	1,23	1,21	1,20	

Tabelle 17: Vergiftung der metallischen Komponente bei 340°C

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetztes Hexans						auf das Oxid entfallender Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Zeitpunkt der Probennahme nach Thiophaneingabe					
		9'	15,5'	23'	29'	35'	
1. Methan	,16	0	0	0	0	0	
2. Äthan	,39	0	0	0	0	0	
3. Propan	,94	0	,01	,02	,03	,03	
4. Isobutan	0	0	0	0	0	0	
5. Butan	,71	,01	,01	,01	,02	,02	
6. Isopentan	,03	0	0	0	0	0	
7. Pentan	1,23	,02	0	0	0	0	
8. 2,2-DMB	,07	,07	,08	,08	,08	,07	
9. Cyclopentan	,16	0	0	0	0	0	
10. 2,3-DMB	,19	,15	,18	,18	,17	,15	
11. 2-Methylpentan	6,51	1,84	2,29	2,46	2,42	2,33	37,8
12. 3-Methylpentan	4,22	1,51	1,93	2,13	2,11	2,01	50,5
13. Hexen-(3)	,08	,10	,11	,11	,11	,11	
14. Hexan	76,64	96,11	95,27	94,27	94,82	95,05	
15. Me-C'pentan	4,79	,17	,19	,22	,24	,23	4,6
16. Benzol	3,83	,02	,02	,02	,02	,02	(0,5)
17. Me-C'penten-(1)	,05	0	0	0	0	0	
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,54	1,22	1,19	1,15	1,15	1,16	

Tabelle 18: Vergiftung der metallischen Komponente bei 370°C

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans							auf das Oxid entfallender Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Zeitpunkt der Probennahme nach Thiopheneingabe						
		9'	14,5'	21'	28'	34'	39'	
1. Methan	,12	,01	,01	,01	,02	,02	,02	
2. Äthan	,27	,01	,02	,02	,03	,04	,04	
3. Propan	,58	,06	,10	,13	,16	,20	,20	
4. Isobutan	,01	0	0	0	0	0	0	
5. Butan	,49	,05	,08	,09	,11	,13	,13	
6. Isopentan	,04	0	0	0	0	0	0	
7. Pentan	,75	,02	,04	,05	,06	,08	,08	
8. 2,2-DMB	,05	,05	,06	,06	,06	,06	,06	
9. Cyclopentan	,18	0	0	0	0	0	0	
10. 2,3-DMB	,13	,10	,12	,12	,12	,11	,12	
11. 2-Methylpentan	4,98	2,21	2,70	2,75	2,83	2,87	2,88	55,2
12. 3-Methylpentan	3,74	2,30	2,75	2,76	2,81	2,84	2,85	73,8
13. Hexen-(3)	,26	,32	,32	,31	,32	,31	,31	
14. Hexan	76,46	94,54	93,02	92,54	91,96	91,48	91,22	
15. Me-C'pentan	6,72	,27	,68	,96	1,29	1,57	1,76	14,3
16. Benzol	4,98	,04	,09	,13	,20	,26	,30	(2,6)
17. Me-C'penten-(1)	,24	,01	,01	,02	,03	,03	,03	
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,33	0,96	0,98	0,99	1,01	1,01	1,01	

Tabelle 19: Vergiftung der metallischen Komponente bei 400°C

30min. vom Trägergas und Kohlenwasserstoff weggespült worden ist beginnt nun eine leichte Selbstvergiftung des Oxids. Daher wurden zur Berechnung der auf das Oxid entfallenden Isomerisierungs- und Cyclisierungsanteile (letzte Spalte) die Werte der Spalten herangezogen, in denen die maximalen Reaktivitäten nach der Thiophenzugabe aufgeführt sind.

Diese Methode der gegenseitigen Vergiftung ist daher notgedrungen mit systematischen Fehlern behaftet, die aber offenbar bedeutend kleiner als die Meßeffekte sind. Die Aufaddition der Reaktivitätsanteile auf dem Oxid und auf dem Platin führt mit steigender Meßtemperatur zu größeren Werten. Aus den Abweichungen von 100 läßt sich der relative Fehler des Verfahrens bei 340°C Reaktionstemperatur zu $\pm$ 5% und bei 400°C Meßtemperatur zu etwa $\pm$ 10% abschätzen. Hinzu kommt, daß bei Berechnung der Einzelreaktivitäten nicht berücksichtigt worden ist, daß durch Fortfall eines Teils der Reaktionen mehr Hexan bzw. Hexen für die Reaktionen zur Verfügung steht, die nicht vergiftet worden sind.

Aufgrund der Vergiftungsexperimente lassen sich die Eigenschaften des technischen Katalysators H 2440 wie folgt zusammenfassen:

1. Die Hydrier- und Dehydrierreaktionen sind auch nach der Thiophenzugabe so schnell, daß stets das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird.

2. Die Spaltreaktionen verlaufen bei allen Reaktionstemperaturen praktisch quantitativ auf dem Platin.

3. Die Isomerisierungen verlaufen bei niedrigen Reaktionstemperaturen zum überwiegenden Teil auf dem Platin und bei höheren Reaktionstemperaturen zum überwiegenden Teil auf dem Oxid.

4. Auch die Methylcyclopentanbildung scheint sich mit steigender Reaktionstemperatur immer mehr auf das Oxid zu verlagern.

5. Die Benzolbildung erfolgt zum überwiegenden Teil auf dem Platin. Ob sich der Reaktionsort bei Temperaturerhöhung ändert, läßt sich bei diesem Katalysator durch die Methode der selektiven Vergiftung nicht entscheiden.

Die Umsetzungen, bei denen eine Verlagerung der Reaktion vom Platin zum Oxid festzustellen ist, bedürfen einer näheren Betrachtung. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, daß die Isomerisierung und Cyclisierung von Hexenen auf dem Oxid höhere Aktivierungsenergien besitzen als die Isomerisierung und Cyclisierung des Hexans auf dem Platin. Für die Methylcyclopentanbildung trifft dies auch tatsächlich zu, während die Aktivierungsenergien für die Isomerisierungsreaktion auf dem Platin bzw. auf dem Oxid etwa gleich sind. (Auf die Problematik der Bestimmung der Aktivierungsenergien auf dem Platin-Aluminiumoxidkontakt wurde schon kurz hingewiesen) Die Berechnung von Relativgeschwindigkeiten nach der Arrheniusgleichung bei Einsetzen von 100kJ/mol für die Methylcyclopentanbildung auf dem Platin und 121kJ/mol für die Cyclisierung auf dem Oxid zeigt, daß bei Erhöhung der Reaktionstemperatur um 30°C die Cyclisierung auf dem Oxid nur um 20% relativ gegenüber der Geschwindigkeitserhöhung auf dem Platin zugenommen haben dürfte. Dies würde ausgehend von dem durch Thiophenvergiftung bei 340°C Reaktionstemperatur erhaltenen Wert von 2,3% einem auf dem Oxid gebildeten Produktanteil für die Cyclisierung von 2,6% bei 370°C bzw. 5,4% bei 400°C Reaktionstemperatur entsprechen.

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionen auf dem Oxid nach einer Kinetik erster Ordnung verlaufen,

sollten die Reaktionsgeschwindigkeiten dem Partialdruck der Alkene direkt proportional sein. Die Partialdrucke der Alkene lassen sich sowohl experimentell wie rechnerisch (Abbildung 5) ermitteln. Die Berücksichtigung dieser Reaktionsbeschleunigung auf dem Oxid durch Partialdruckerhöhung bei steigender Reaktionstemperatur führt -ausgehend von den durch Thiophenvergiftung bei 340°C Reaktionstemperatur erhaltenen Werten- zu einem auf das Oxid entfallenden Cyclisierungsanteil von 5,7% bei 370°C und 14,7% bei 400°C Reaktionstemperatur, was mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. Dasselbe Vorgehen liefert für die Isomerisierung bei 370°C einen mittleren Produktanteil von 45% und bei 400°C von 70% auf dem Oxid.

Die Verschiebung der Isomerisierungs- und Cyclisierungsreaktionen auf das Oxid bei steigender Reaktionstemperatur läßt sich also allein durch die Zunahme an ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechend den thermodynamischen Gleichgewichten erklären. Unter den Voraussetzungen eines linearen Zusammenhangs zwischen Partialdruck der Olefine und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich also die auf dem Oxid bzw. Platin gebildeten Produktanteile von einer niedrigeren auf eine höhere Reaktionstemperatur vorausberechnen. Bei 450°C Reaktionstemperatur sollten daher etwa 45% der Cyclisierung und 93% der Isomerisierung auf dem Oxid ablaufen. Diese Werte zeigen, daß das Oxid bei technischen Reaktionstemperaturen zunehmende Bedeutung erlangt. Daher wurde dem Oxid im weiteren Verlauf der Untersuchungen vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt. Es sollte dabei insbesondere die Frage geklärt werden, wieviel verschiedene Zentren an den auf dem Oxid ablaufenden Reaktionen beteiligt sind und ob sich die Zahl dieser Zentren gezielt steuern läßt um so bestimmte Selektivitäten zu erzielen. Dagegen sind

die auf dem Platin ablaufenden Reaktionen im wesentlichen einfache Reaktionen (21) im Sinne Boudarts, so daß durch Veränderung der Platinfläche bei gleichem Oxid alle auf dem Platin ablaufenden Reaktionen um denselben Betrag verändert werden. Das bedeutet nicht, daß bei Veränderung der Katalysebedingungen alle Reaktionen in der gleichen Weise beeinflußt werden wie die Thiophenvergiftung der monofunktionellen Platin-aluminiumoxidkontakte (Abbildung 22 und 23) zeigt.

Der unterschiedliche erreichbare Deaktivierungsgrad durch Thiophenvergiftung bei 450°C für verschiedene Reaktionen bedeutet nicht, daß Benzolbildung und Spaltung auf durch Thiophen stärker vergiftbaren Zentren stattfinden, es kann genausogut bedeuten, daß Reaktionen, die eine größere Aktivierungsenergie erfordern, empfindlicher auf elektronische Einflüsse reagieren. Es ist ein ungelöstes Problem der heterogenen Katalyse ob der bei sukzessiver Giftzugabe exponentielle Abfall der Reaktivität so zu deuten ist, daß zunächst die reaktivsten Zentren vergiftet werden oder ob durch Elektronenübergänge vom oder zum Katalysatorgift das elektronische Potential des Katalysators verändert wird (90). (Zwischen Ladungsmenge und Potential besteht ein logarithmischer Zusammenhang) In unserem Fall läßt sich dieser Antagonismus mit der schon in 2.1. zitierten Arbeit von Sinfelt (9) und der von Schwab (90) eventuell zugunsten der Zentrentheorie entscheiden. Nach Schwab lassen sich mit Hilfe von Thiophen Hydrierreaktionen vergiften. Vom Standpunkt der Elektronentheorie aus müßte das ein Ansteigen des Fermipotentials bedeuten, d.h. das Platin hat Elektronen vom Thiophen aufgenommen. Nach Sinfelt ist andererseits die Desorption des Aromaten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Dehydrocyclisierung. Elektronenreiches Platin sollte daher

eine schnellere Benzolbildung zeigen als ein elektronenärmeres, d.h. die Vergiftungskurve sollte nicht konkav sondern konvex gekrümmt sein. (Eine andere Überlegung spricht allerdings gegen die Zentrentheorie. Die Platinkontakte hatten vor Beginn der Thiophenvergiftung ihre Eigendeaktivierung ja schon abgeschlossen. Von einem solchen Kontakt wurde nach Abstellen des Kohlenwasserstoffstroms und Abkühlen des Kontaktes (~1h) nach der Methode von Freel (91,92) die Platinfläche bestimmt. Die Platindispersion des Kontaktes betrug vor der Reaktion 0,42 und nach der Reaktion nur noch 0,025 bei einer Reaktivitätsabnahme von etwa 10% durch Selbstvergiftung. Die Tatsache, daß eine so kleine Fläche fast die gleiche Aktivität aufweist wie die gesamte Oberfläche würde als solche für die Zentrentheorie sprechen, dann wären aber unter der Voraussetzung, daß das aus dem Thiophen gebildete H_2S sich an das nicht vom Kohlenstoff bedeckte Metall adsorbiert, etwa 25 Monolagen Thiophen zur Vergiftung nötig, wobei die Hydrier-Dehydrieraktivität in unserem Fall ja immer noch erhalten bleibt. Das zeigt zumindest, daß sich das Thiophen nicht bevorzugt an den reaktiven Stellen adsorbiert, sondern eventuell doch bevorzugt durch elektronische Effekte als Kontaktgift wirkt.)

5.2. Untersuchungen zur selektiven Vergiftung der oxidischen Komponente

Wie im Abschnitt 3.2. schon berichtet wurde, existieren auf Aluminiumoxid eine ganze Reihe unterschiedlicher Zentren, die in der Lage sind verschiedene Reaktionen zu katalysieren. Die in der Literatur beschriebenen kinetischen Untersuchungen beschränken sich aber im Wesentlichen auf Reaktionen, die beim Reformierprozeß nur eine untergeordnete oder gar keine Rolle spielen wie die cis-trans Isomerisierung von Buten-2 oder die Doppelbindungsisomerisierung von Buten-1. Es schien daher interessant zu untersuchen, ob Spaltung, Isomerisierung und Cyclisierung auf gleichen oder unterschiedlichen Zentren ablaufen und ob für Isomerisierung und Spaltung mehr als eine Zentrensorte existieren. Dabei sollte zunächst die Frage geklärt werden, welche Reaktionen durch Brönsted- und welche durch Lewissäurezentren katalysiert werden. Zur Lösung dieser Frage sollte der Kontakt wieder selektiv vergiftet werden.

Die Auswahl an Katalysatorgiften ist dabei nicht allzu groß. Da die Moleküle unter Reaktionsbedingungen noch stabil sein müssen, sollten sie möglichst klein sein, sie dürfen aber auch nicht die Olefine angreifen. Da Stickstoffbasen (Pyridin, n-Butylamin) sowohl Brönsted- als auch Lewissäureplätze vergiften, bleiben nur noch Wasser, Stickoxide, Ketone und Nitrile zur selektiven Vergiftung der Lewisplätze übrig (77). Da sich das Wasser als Kontaktgift (5.1.) schon bewährt hatte, wurde zunächst versucht, durch Injektion kleiner Wasserpulse während des Betriebs des Katalysators die Reaktion zu vergiften. Dabei zeigte sich, daß sich die Reaktion nicht durch das eingespritzte Wasser vergiftete, sondern durch Koksbildung auf dem Aluminiumoxid. Es

wurde daher eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei der nach Ausheizen des Oxids bei 530°C und Abkühlen auf 370°C vor jeder neuen Reaktion steigende Wassermengen injiziert wurden. Es wurden jedoch alle Reaktionen in gleicher Weise zurückgedrängt. Das Wasser wirkt also entweder als unselektives Kontaktgift oder alle Reaktionen finden auf Lewisplätzen statt. Stickoxide und Nitrile wurden bei den hohen Reaktionstemperaturen nicht als Kontaktgifte eingesetzt, da Nebenreaktionen befürchtet wurden. Aceton ist ein so starkes Kontaktgift (für Aluminiumoxid), das der Glasreaktor lange Zeit nicht mehr für Umsetzungen zu gebrauchen war. Auch hier konnte keine Selektivität festgestellt werden. Rosynek et al. (93) hatten bei Zugabe von CO_2 bei völliger Vergiftung des H-D-Austausches einen 20%-igen Rückgang der Buten-1 Isomerisierung festgestellt. Das Kohlendioxid sollte die "E-sites" völlig blockieren, die "I-sites" aber unangetastet lassen. Beide Zentren sollten zwar Lewissäureplätze sein, jedoch unterschiedlicher Stärke. Die Zumischung von CO_2 brachte auch bei unserer Reaktion eine geringe aber ebenfalls unselektive Vergiftung.

Da der Versuch die Lewissäureplätze selektiv zu vergiften offenbar zu keinem Erfolg führte, wurde nun der umgekehrte Weg die Blockierung von OH-Gruppen eingeschlagen. Böhm (94) und andere Autoren (95) haben gezeigt, daß die OH-Gruppen an der Oberfläche vieler Oxide gut und z.T. sehr selektiv mit protonenempfindlichen Substraten reagieren. So lassen sich die OH-Gruppen nach Böhm einmal in saure OH-Gruppen einteilen, wenn sie sich z.B. mit Acetanhydrid, Methanol, Butylamin u.a. umsetzen und in basische, wenn sie sich z.B. mit NO_2, $SOCl_2$ und CO_2 umsetzen. Je nach Substrat sollten sich also auch unterschiedlich saure und basische OH-Gruppen blockieren lassen. Daher wurde die

γ-Tonerde von Merck mit einigen möglichst kleinen Substratmolekülen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur umgesetzt. (Bei der Umsetzung mit Diazomethan mußte selbst hergestelltes Al_2O_3 benutzt werden, da die γ-Tonerde offenbar zu basisch ist.) Alle diese Versuche führten zu einer partiellen aber unselektiven Vergiftung, wobei teilweise nicht zu entscheiden war, ob die Giftwirkung durch Sekundärreaktion etwa Koksbildung oder tatsächlich durch Blockierung der OH-Gruppen verursacht wurde.

Die Versuche mußten zum größten Teil mit Helium als Trägergas durchgeführt werden, da offenbar ein Teil der gebildeten Bindungen an der Oberfläche empfindlich gegen Wasserstoff ist (z.B. die Al-O-CH_3-Bindung).

Einige Versuche zur Vergiftung mit Silylverbindungen sind noch erwähnenswert. Umsetzung des Aluminiumoxids bei 55°C mit Trimethylsilylchlorid unter HCl-Entwicklung führt zu völlig vergifteten Kontakten. (Wahrscheinlich erst durch Koksbildung, da sich der Kontakt beim Aufheizen schon bei 200°C schwarz färbt). Dagegen führt die Zugabe von nur wenig Trimethylsilylchlorid während der Reaktion zu einer anhaltenden Aktivitätssteigerung des Katalysators um über 100%. Dabei nimmt die Cyclisierung besonders stark zu, was nach den Versuchen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, auf eine Chlorierung des Kontaktes schließen läßt. Ob auch das Silizium in das Aluminiumoxidgitter eingebaut wird, sollte durch Injizieren von Trimethylsilan festgestellt werden. Tatsächlich nahm auch hier die Reaktivität des Aluminiumoxids stark zu und zwar besonders die Spaltreaktionen was nach den im nächsten Abschnitt geschilderten Ergebnissen die Bildung von Siliziumaluminiumoxid wahrscheinlich macht.

Da offenbar alle genannten Methoden nicht den ge-

wünschten Erfolg zeigten, mußten zur Lokalisierung der reaktiven Zentren nach anderen Methoden gesucht werden. Diese Bemühungen sind im Abschnitt 5.3. beschrieben.

5.3. Untersuchungen zur Bestimmung des Reaktionsortes verschiedener Umsetzungen auf der Oxidkomponente

5.3.1. Veränderung der Acidität

Nach den theoretischen Überlegungen in 3.4. sollten sich Brönsted- und Lewisacidität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eines Mischoxids systematisch ändern. Für gemischte Siliziumaluminium- und Boraluminiumoxide sind durch Titration erhaltene Säuremengen als Funktion der Zusammensetzung in Abbildung 17 aufgetragen. Besonders auffallend ist dabei die schnelle Abnahme der Lewissäuremenge beim Einbau von SiO_2 oder B_2O_3 in Al_2O_3. Die Brönstedsäuremenge erreicht dagegen bei mittleren Zusammensetzungen ihr Maximum.

Dabei sind die Absolutwerte für die Siliziumaluminium- und Boraluminiumoxide nur vorsichtig miteinander zu vergleichen, da sie wahrscheinlich stark von der Herstellungsweise abhängen und von verschiedenen Arbeitsgruppen ermittelt wurden.

Die Säuremengen mit $H_o \leq 1{,}5$ können auch bei der heterogenen Katalyse nicht wie bei der homogenen Katalyse direkt mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Zusammenhang gebracht werden (Brönsted-Katalysegesetz), da die Säureverteilung auf den Oxiden nicht bekannt ist.

Solche Informationen liegen nur teilweise für Siliziumaluminiumoxide vor, während bei den Boraluminiumoxiden noch keine derartigen Messungen durchgeführt wurden. Für die Siliziumaluminiumoxide existiert auch eine Untersuchung über die Abhängigkeit der Säuremenge von der Partikelgröße (69). Werden die Partikel kleiner als 140µm, so nimmt die Säuremenge je m^2 rasch ab. Es wurde daher bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen eine verhältnismäßig grobe Siebfraktion von 200µm bis 280µm verwendet, um sicherzustellen, daß bei beiden Oxiden die Säuremenge keine Funktion der Partikelgröße mehr ist. (Es ist nicht bekannt, ob nicht auch die Säurestärke eine Funktion der Partikelgröße ist) Der obere Partikeldurchmesser wird durch die Eigenschaften eines Rohrreaktors festgelegt, in dem nur dann eine Pfropfenströmung herrscht, wenn der Partikeldurchmesser kleiner als 1/30 des Reaktordurchmessers (~1cm) ist.

Holm und Clark (96) sowie Amenomiya und Cvetanović (97) führten als eine der ersten systematische Untersuchungen über Reaktivitäten gemischter Siliziumaluminiumoxide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durch.

Die Autoren verknüpften ihre Reaktivitäten allerdings nur mit Zentren, die in der Lage waren Ammoniak mehr oder weniger stark zu binden. So sollen nach Holm und Clark Reaktionen wie die Propylenpolymerisation, die Octanspaltung und die Xylolisomerisation, die eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Zusammensetzung von ca. 75% SiO_2 erreichen, auf Zentren stattfinden, die Ammoniak in einer sehr beweglichen Form binden (sog. weak sites), während der H_2-D_2-Austausch auf Plätzen stattfinden soll, die Ammoniak sehr stark binden (strong sites). Eine ähnliche Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung wie der H-D-Austausch zeigt die Hydriergeschwindigkeit von Äthylen in den

Untersuchungen von Amenomiya und Cvetanović. Die von diesen Autoren gefundene Dimerisationsgeschwindigkeit von Äthylen zeigt dagegen etwa einen ähnlichen Reaktivitätsverlauf wie die von Holm und Clark untersuchte Propylenpolymerisation.

Bei der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak zeigen sich je nach Katalysatorvorbehandlung und -zusammensetzung stets zwei Peaks (bei 80 und bei 200°C) unterschiedlicher Größe. Der Ammoniak, der bei 80°C desorbiert wird, soll nach den Ergebnissen der genannten Autoren die Hydrier-Dehydrier- und H_2-D_2Austauschzentren blockieren, der Ammoniak, der bei 200°C desorbiert wird, soll die Polymerisationszentren blockieren. Bei Kenntnis der Abbildung 17 würde man den Peak bei 80°C zunächst den Lewiszentren zuordnen und den anderen Peak bei 200°C den Brönstedzentren. Allerdings läßt sich auf Siliziumaluminiumoxiden, die mehr als 50% SiO_2 besitzen, dieser Peak bei 200°C nicht mehr nachweisen, obwohl gerade hier maximale Brönstedtaktivität erreicht wird.

Die Umsetzungen von n-Hexen-1 als Reaktand unter Standardbedingungen auf einer Reihe von Silizium-aluminium- und Boraluminiumoxiden zeigte sehr unterschiedliche Abhängigkeiten verschiedener Reaktionen von der Katalysatorzusammensetzung, zu deren Erklärung eine Fülle von Kohlenwasserstoffen unter unterschiedlichen Bedingungen eingesetzt werden mußten.

In Abbildung 24 ist der Verlauf der Isomerisierungsaktivität auf beiden Oxidreihen dargestellt. Bei den Versuchen wurde der Umsatz mit Hilfe der Katalysatormenge auf etwa 10% begrenzt um Sekundärproduktbildung (insbesondere auch die Spaltung der Methylpentene) möglichst gering halten. Die gaschromatographische

Analyse wurde in der Regel nach Aufhydrierung der Alkene durchgeführt.

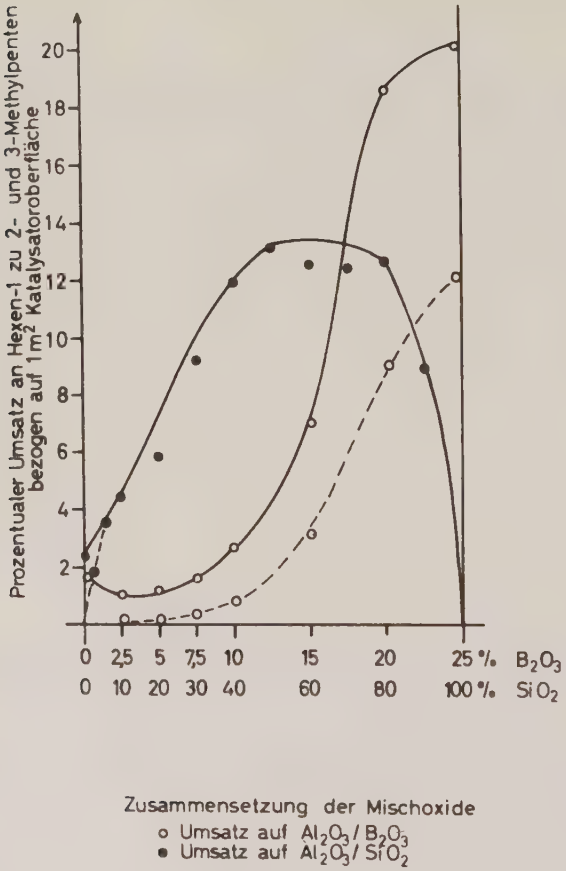


Abbildung 24: Umsatz von n-Hexen-1 zu Isomerisierungsprodukten auf verschiedenen Mischoxiden

Bei Annahme eines Carbeniumionenmechanismus für die Isomerisierungsreaktion ist es nicht weiter verwunderlich, daß die Isomerisierung ihre maximale Geschwindigkeit bei den maximalen Protonenkonzentration erreicht (durchgezogene Kurven).

Die gestrichelten Kurven geben den Reaktivitätsverlauf nach Vergiftung durch Wasserpulse an. Reines Aluminiumoxid läßt sich quantitativ vergiften. Bei Einbau von nur 10% SiO_2 läßt sich gar keine Vergiftung durch Wasser mehr erzielen. (Wasserzugabe vor der Reaktion bewirkt sogar leichte Reaktivitätssteigerung). Anders ist es bei den Boraluminiumoxiden. Sie sind allerdings auch mit steigender B_2O_3-Konzentration immer weniger mit Wasser vergiftbar. Die Isomerisierungsaktivität steigt bei den Boraluminiumoxiden erst nach Einbau von 10% B_2O_3 richtig an. Diese "Induktionsperiode" haben auch Izumi'et al. (74) bei der Toluoldisproportionierung gefunden.

Dagegen fällt die Cyclisierungsaktivität schon beim Einbau von nur wenig B_2O_3, um dann entsprechend der Isomerisierungsgeschwindigkeit wieder anzusteigen (Abbildung 25).

Analoges Verhalten zeigt die Cyclisierung auf den Siliziumaluminiumoxiden, allerdings ist hier bei weiter steigender SiO_2-Menge kein so großer Wiederanstieg der Reaktivität zu verzeichnen. Der Verlauf der beiden (durchgezogenen) Kurven legt die Vermutung nahe, daß die Cyclisierung auf Aluminiumoxiden wahrscheinlich auf Lewiszentren abläuft, während auf den gemischten Oxiden ein zweiter wahrscheinlich protonenkatalysierter Mechanismus wirksam wird. Auch bei diesen Versuchen, die wegen der höheren analytischen Genauigkeit bei hohen aber stets gleichen Umsätzen

bis zu 50% durchgeführt wurden, ist eine zweite Versuchsreihe durchgeführt worden, bei der die Oxide mit Wasserpulsen vergiftet werden sollten.

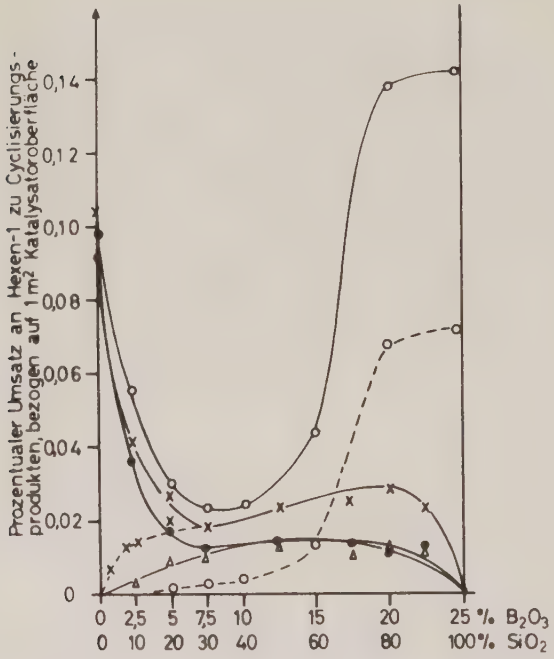


Abbildung 25: Umsatz von n-Hexen-1 zu Cyclisierungsprodukten auf verschiedenen Mischoxiden

Auf reinem Aluminiumoxid konnte wieder die gesamte Reaktivität unterdrückt werden, auf den Boraluminiumoxiden nur ein Teil, während die Cyclisierung auf den Aluminiumsilikaten mit mehr als 20% SiO_2 überhaupt nicht mehr vergiftbar war. Ein Kontrollversuch mit fluoriertem Aluminiumoxid, dessen Aktivität ebenfalls zum überwiegenden Teil durch aktive Protonen begründet ist (S.54) zeigte, daß sich auch dieses Oxid nicht durch Wasser vergiften läßt.

Offenbar ist Wasser, wie auf Seite 102 schon kurz diskutiert, ein selektives Gift für Lewissäureplätze. Dann müssen aber auf reinen Aluminiumoxiden sowohl Isomerisierung, Cyclisierung und Spaltung auf Lewissäureplätzen ablaufen, das heißt nicht, daß die Reaktionen auf gleichen Lewissäurezentren ablaufen, diese können sich sowohl in ihrer Acidität als auch in ihrer Umgebung unterscheiden, was später noch näher untersucht werden soll. Die durch Wasser vergiftbaren Lewissäureplätze entsprechen in ihrem Reaktivitätsverlauf den "strong sites" von Clark und Holm bzw. den "site I" von Amenomiya und Cvetanović. Im letzten Fall ist es allerdings sehr unwahrscheinlich, daß Ammoniak schon bei 80°C von den Plätzen desorbieren soll, die Wasser noch bei 370°C vergiftet.

Der Verlauf der Spaltreaktivität ist etwas komplizierter, da nicht die Bildung aller Spaltprodukte in gleichem Maße beschleunigt oder verlangsamt wird. So nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von Methan und Äthan scheinbar sehr schnell ab beim Einbau von SiO_2 in Al_2O_3, während die Bildungsgeschwindigkeit von Butan, Pentan und insbesondere Propan schnell zunimmt (Abbildung 26). Auf eine Darstellung der Spaltaktivität der Boraluminiumoxide wurde verzichtet, da der Verlauf etwa den der Siliziumaluminiumoxide entspricht, nur die Absolutwerte der Spaltgeschwindig-

keiten sind etwa um einen Faktor 0,5 kleiner. Entgegen der Erwartung nach der bei Spaltung von einem Mol Hexen auch immer 1 Mol Methan und 1 Mol Pentan bzw. 1 Mol Äthan und 1 Mol Butan entstehen sollte, fehlen also bei den Siliziumaluminiumoxiden Methan und Äthan im Produktgemisch. Es lassen sich jedoch Produkte mit höheren C-Zahlen nachweisen als dem Einsatzprodukt entspricht, insbesondere fällt der hohe Anteil an Dimethylcyclopentanen auf im Vergleich zu der geringen Methylcyclopentanmenge im Produktgemisch.

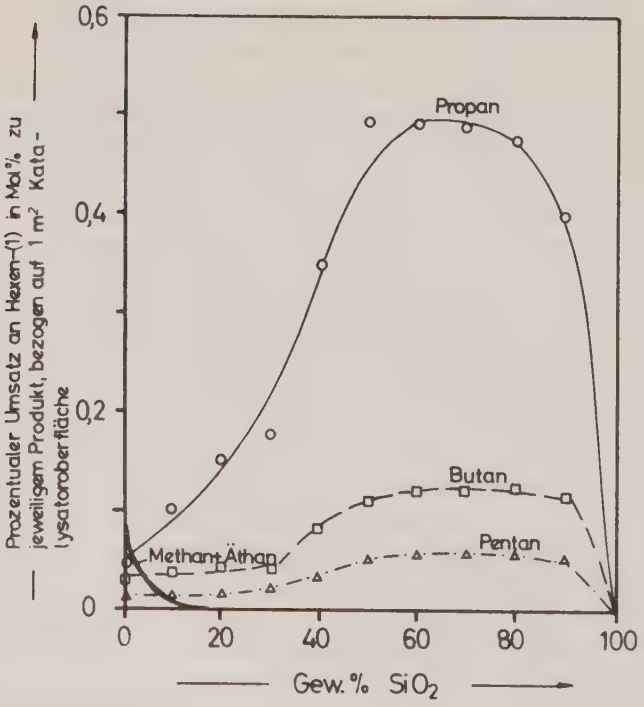


Abbildung 26: Spaltaktivität verschiedener gemischter Siliziumaluminiumoxide

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Bildung von Aufbauprodukten wäre, daß durch Primärspaltung von Hexen-1 entsprechende Methyl- bzw. Äthylcarbeniumionen sich an die Doppelbindung der im Gasraum- bzw. an der Katalysatoroberfläche befindlichen Olefine addieren. Dann wäre aber nicht der hohe Anteil an Dimethylcyclopentanen und die sonstige hohe Selektivität der Bildung von Aufbauprodukten verständlich. Außerdem sollten, wenn alle Spaltprodukte zunächst nach dem gleichen Mechanismus gebildet werden, das Verhalten dieser Zentren gleich sein. Abbildung 27 gibt das Verhalten der Spaltzentren in Abhängigkeit von der Betriebsdauer eines Kontaktes mit 50% SiO_2 wieder.

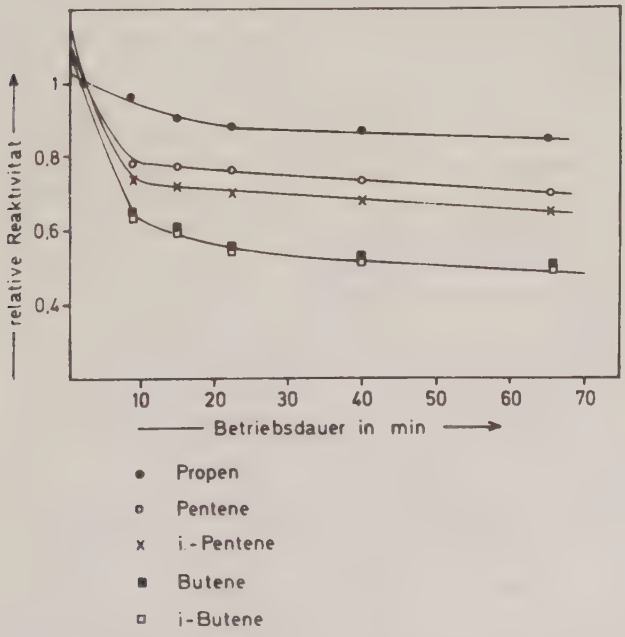


Abbildung 27: Deaktivierung des Umsatzes zu verschiedenen Spaltprodukten auf 50% Al_2O_3/SiO_2

Die Umsätze bei den einzelnen angegebenen Produkten sind auf den jeweiligen Umsatz nach 2min. Betriebsdauer normiert. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die Propenbildung kaum deaktiviert während die Umsätze zu den Butenen und Pentenen fast auf die Hälfte der Anfangsreaktivität sinken. Danach sollte Propen nach einem anderen Mechanismus gebildet werden als die anderen Spaltprodukte.

Ein anderer Vorschlag wäre ein Dimerisations- Spaltmechanismus wie ihn auch z.B. Schulz, Weitkamp und Eberth vorschlagen (98). Danach sollen sich durch Protonenanlagerung bzw. durch Hydridabstraktion gebildete Carbeniumionen an andere Olefine anlagern. Die dabei gebildeten größere Moleküle haben eine längere Verweilzeit auf dem Kontakt und neigen stärker zu einer Spaltung als die ursprünglich eingesetzten C_6-Kohlenwasserstoffe. Die genannten Autoren arbeiten jedoch unter hydrierenden bzw. dehydrierenden Bedingungen auf einem Platin-Calciumzeolithkatalysator, so daß sie nicht unterscheiden können, ob die primäre Bildung eines Methylcyclopentylkations nach Dehydrierung durch Protonenanlagerung bzw. durch Hydridabstraktion geschieht. Ein erster Hinweis, daß die Reaktion im wesentlichen über Platin zumindest als Hydrier- Dehydrierkomponente abläuft, ist der hohe Anteil an Sechsringen, die bei unserer Umsetzung von n-Hexen-1 und Methylcyclopentan auf dem reinen Oxid nicht nachgewiesen werden konnte. Um zu überprüfen ob eine Hydridabstraktion auf den sauren Silikaten stattfinden kann, wurden der Hexen-1-Reaktion zunächst kleine Mengen Methylcyclopentan zugemischt. Es war keine Steigerung der Aufbauproduktbildung zu beobachten. In Abbildung 28 sind die Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Dimethylcyclopentane in Abhängigkeit von der Zumischung an Methylcyclopentan bzw. Methylcyclopenten-1 bei

konstantem Gesamtpartialdruck dargestellt. Danach haben größere Mengen an Methylcyclopentan gar keinen Einfluß auf die Aufbauproduktbildung und Methylcyclopentan selbst ist (auch für andere Reaktionen, etwa der Ringöffnung) unter den gewählten Reaktionsbedingungen völlig inert. Dagegen bilden sich aus Methylcyclopenten tatsächlich mehr Dimethylcyclopentene, das bedeutet, daß sich das Methylcyclopentenylcarbeniumion erst nach Dehydrierung von Methylcyclopentan und nicht durch Hydridabstraktion bilden kann.

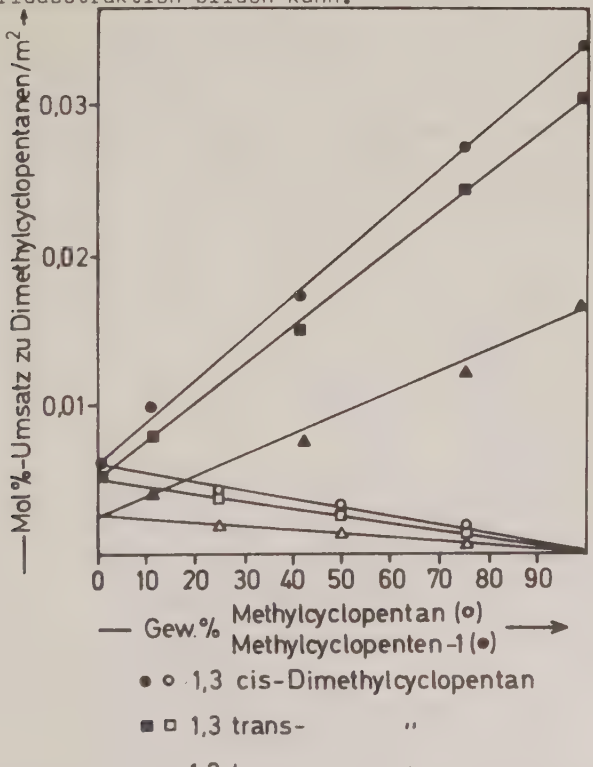


Abbildung 28: Umsatz von n-Hexen-1 bei Zumischung von Methylcyclopentan bzw. Methylcyclopenten-1

Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen Methylcyclopentan nicht dehydriert werden kann, muß der Übergangzustand, der zur Bildung des Fünfringes führt, für die Bildung der Aufbauprodukte verantwortlich sein. Eine Erklärung der bevorzugten Bildung ringförmiger Aufbauprodukte schließt demnach eine Klärung des Cyclisierungsmechanismus von n-Hexen-1 mit ein. Vor der Beschreibung diesbezüglicher Versuche soll noch eine Versuchsreihe beschrieben werden, die zeigt, daß praktisch die gesamte Spaltung zu Butenen und Pentenen über den Dimerisations-Spaltmechanismus verläuft. Dazu wurde n-Hexen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen umgesetzt. Abbildung 29 gibt den Umsatz zu Propen, den Pentenen und den C_7-Kohlenwasserstoffen an. Nur die Propenbildung zeigt dabei ein " normales " Temperaturverhalten.

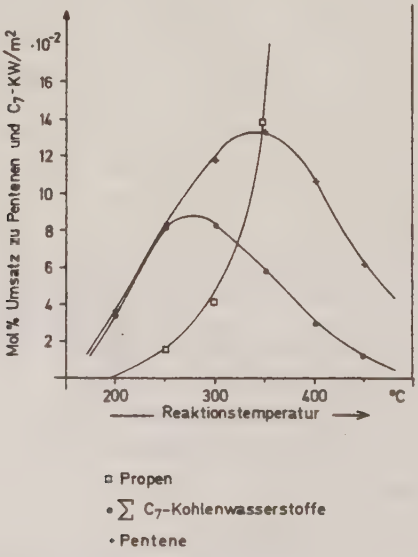


Abbildung 29: Umsatz zu Spalt-bzw. Aufbauprodukten auf Siliziumaluminiumoxid bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Aus der Arrheniusgleichung läßt sich hier eine Aktivierungsenergie von etwa 71kJ/mol ermitteln, während die Pentenbildungsgeschwindigkeit keine Arrheniusgerade und sogar ab 350°C negative Aktivierungsenergien ergeben würde. Die Summe der Aufbauprodukte zeigt dagegen gleiches Temperaturverhalten wie die Pentenbildung, was den Dimerisations-Spaltmechanismus stützt. Die cyclische und acyclische Aufbauproduktbildung erreicht bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ihr Maximum (Abbildung 30).

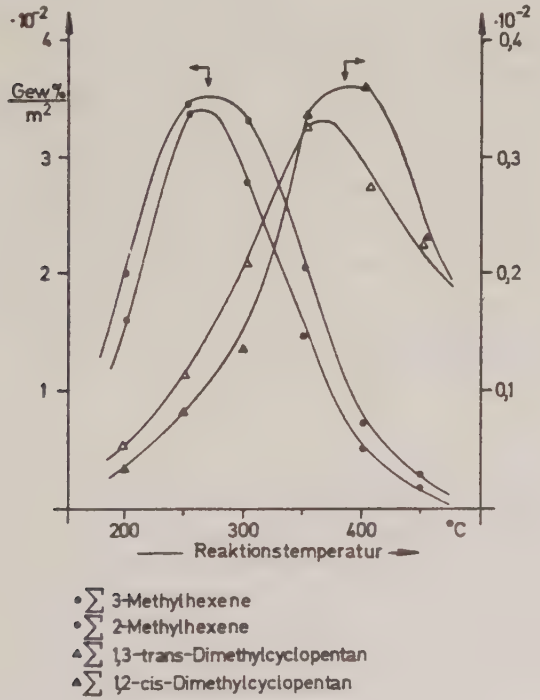


Abbildung 30: Bildungsgeschwindigkeit acyclischer und cyclischer Aufbauprodukte bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Das läßt sich teilweise auf die gegenüber der Isomerisierungsaktivität bei steigender Reaktionstemperatur etwas stärker beschleunigte Cyclisieraktivität zurückführen, zum anderen sollte dies ein Zeichen dafür sein, daß die acyclischen Carbeniumionen bei höherer Temperatur weniger stabil sind als die eventuell gebildeten cyclischen Carbeniumionen.

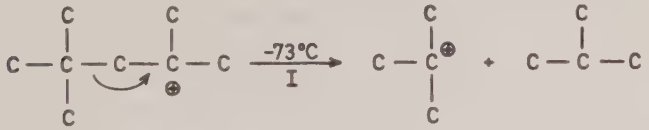
Das Verständnis der Bildung der Aufbauprodukte hat auch eine praktische Bedeutung, da die Kontakte offensichtlich umso stärker deaktivieren, je mehr Aufbauprodukte gebildet werden. So zeigt ein bei 450°C über eine Kontrollzeit von mehreren Stunden betriebener Kontakt konstante Aktivität und nach der Reaktion die gleiche Farbe wie vorher. Je tiefer die Betriebstemperatur, desto stärker ist auch die Deaktivierung und der Kontakt zeigt nach der Reaktion unterschiedliche Farben. Bei 350°C Reaktionstemperatur färbt er sich schwarz, bei 300°C rot und bei 250°C gelb. Das bedeutet, daß zu der Polymerisation auf dem Kontakt bei niedrigen Temperaturen offensichtlich noch eine Dehydrierung dieser Polymeren bei höheren Temperaturen stattfindet (Koksbildung).

Von Finck und Clark (99) sind solche Polymerisations- bzw. Verkokungsrückstände auf fluorierten Aluminiumoxiden -die den Siliziumaluminiumoxiden in vielen Eigenschaften ähneln- mit Hilfe gaschromatographischer Bestimmung einer Adsorptions- und Desorptionsflanke von Buten-1 bestimmt worden. Die Autoren geben bei einem Al_2O_3-Kontakt mit 1% Fluor eine fest adsorbierte Butenmenge bis zu $1{,}05 \cdot 10^{13}$ Molekülen je cm^2, was zahlenmäßig den reaktiven Plätzen entspricht.

Die Deutung des Cyclisiermechanismus ist äußerst komplex. (Eine nähere Deutung des Isomerisierungsmechanismus wird in 5.4. versucht) Die in der Literatur

gemachten Vorschläge gehen insbesondere nicht darauf ein, daß auf Aluminiumoxid und Siliziumaluminiumoxiden unterschiedliche Cyclisiermechanismen wirksam sind, was -wie eingangs erwähnt- durch das unterschiedliche Verhalten gegenüber der Wasservergiftung wahrscheinlich gemacht worden ist. So schlagen Callender et al. (100) einen konzertierten Mechanismus an stark aciden Protonen auf Aluminiumoxid vor, halten aber einen anderen Mechanismus, der in Analogie zu dem von Pines et al. (101) vorgeschlagenen Mechanismus für die Alkoholdehydratisierung sowohl OH-Gruppen wie basische Zentren erfordert, für wahrscheinlicher. Die Doppelbindung soll dabei durch die OH-Gruppen protoniert und gleichzeitig soll ein Proton in 5-Stellung zu dem entsprechenden positiven Kohlenstoffatom durch die basische Gruppe abstrahiert werden. Die Autoren schreiben selber, daß mit beiden Mechanismen nur schwer die alleinige Fünfringbildung aus n-Heptenen auf Aluminiumoxid zu erklären ist.

Wichtig zum Verständnis der Cyclisierung bzw. Ringöffnung ist eine Beobachtung von Brouwer und Hogeveen (102) nach der in supersaurer Lösung β-Spaltung nur bei der ersten Reaktion möglich war.



Bei der β-Spaltung beider Moleküle sollten energetisch gleichwertige tertiäre Carbeniumionen entstehen. Die Autoren begründen ihre Entdeckung damit, daß sich in dem cyclischen Carbeniumion keine Coplanarität des leeren p-Orbitals des positiven Kohlenstoffs mit dem sp^3-Orbital der leaving group einstellen kann. Im Widerspruch dazu glauben Schulz et al. (98) die größere Spaltaktivität eines Methylcyclopentenylcarbeniumions im Gegensatz zu einem 2-Methylcarbeniumion durch die Stabilität des entstehenden π-Allylkomplex erklären zu können:

I II III

Diese Autoren haben jedoch -wie erwähnt- mit einem Platin-Oxid-Kontakt gearbeitet, also nicht die reine Oxidaktivität gemessen. Messungen mit Methylcyclopenten-1 auf reinen Oxiden ohne Platinkontakt zeigten, daß der Ring wie von Brouwer und Hogeveen beschrieben, wirklich sehr stabil ist.

Andererseits wäre ein Ion wie II oder III sehr günstig zur Erklärung der Aufbauprodukte, da es sich bei beiden um relativ stabile, langlebige Ionen handelt. Brouwer (131) hat 1968 auch gezeigt, daß in $HF-SbF_5$ aus Hexadien-1,5 bei $-73^{\circ}C$ tatsächlich über das Ion II selektiv ein Fünfring gebildet wird. Einen ähnlichen Mechanismus für die Ringöffnung hatten Shmith, Naro und Silvestri (103) 1971 vorgeschlagen. Da aber Hexan oder 2-Methylpentan unter den Reaktionsbedingungen sich völlig inert verhalten (auch nicht isomerisieren), scheidet eine Hydridabstraktion aus Hexen-1 und Umkehr des obigen Mechanismus wohl aus. Außerdem bestätigte die Durchführung der Reaktion mit Hexadien-1,5 dieses Er-

gebnis, da sich auf Aluminiumoxid bevorzugt der Sechsring und auf Siliziumaluminiumoxiden sowohl der Sechs- als auch der Fünfring bildet (Abbildung 31).

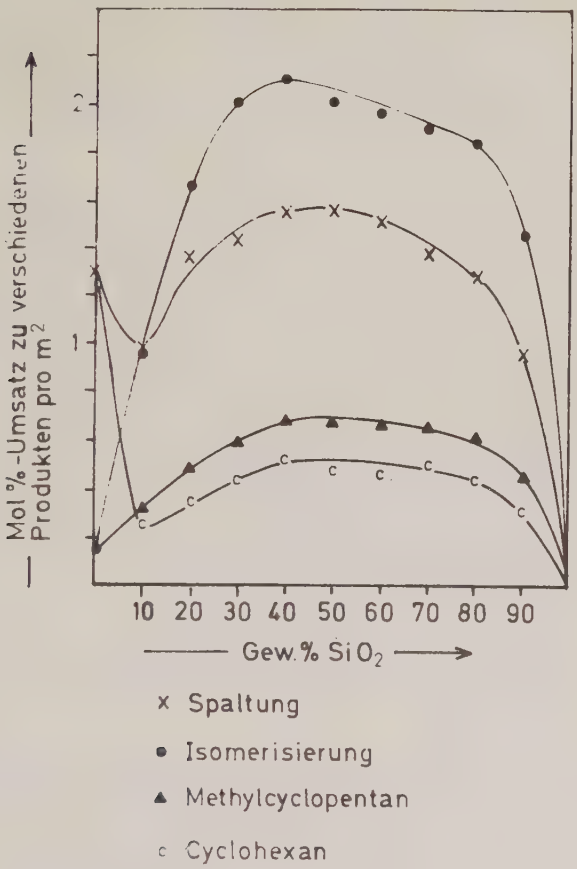


Abbildung 31: Umsetzung von Hexadien-1,5 auf Siliziumaluminiumoxiden

Weitere Untersuchungen zur Aufklärung des Cyclisierungsmechanismus seien kurz zusammengefaßt:

1. Einsatz von n-Hepten-1 bei 450°C zeigte, daß auf Siliziumaluminiumoxiden sowohl Fünfring- als auch Sechsringbildung vorkommt. Dabei werden die in Abbildung 32 eingezeichneten Produkte nahezu im thermodynamischen Verhältnis als Primärprodukte gebildet, während auf reinem Aluminiumoxid Methylcyclohexan Sekundärprodukt ist. Eventuell kommt es bei der gewählten Meßtemperatur zu einer teilweisen Dehydrierung des Hepten-1.

2. Ein Vergleich des Verlaufs der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol bei 500°C Reaktionstemperatur mit der Summe der in Abbildung 32 genannten Cyclisierungsprodukte (die Umsätze wurden auf den Umsatz auf reinem Aluminiumoxid normiert) legt die Vermutung nahe, daß zumindest bei dem Aluminiumoxid die Cyclisierung mit basischen Zentren verbunden ist, die Wasserstoff aufnehmen können. (Abbildung 33) Die Wasserstoffaufnahme darf aber nicht bis zur völligen Bildung einer neuen Doppelbindung (z.B. zu Hexadien-1,5) bzw. Hydridabstraktion führen, da dann auch Sechsringe Primärprodukt sein müßten. Der Verlauf der Reduktionseigenschaften auf Siliziumaluminiumoxiden ist einer Arbeit von Fedorynska et al. entnommen (83). Die absolute Spinkonzentration nach Adsorption von Tetracyanoäthylen beträgt auf dem reinen Aluminiumoxid $4{,}5 \cdot 10^{15}$ Spin $\cdot m^{-2}$.

3. 2-Methylhexen-1 und 3-Methylhexen-1 cyclisieren auf reinen Aluminiumoxiden überhaupt nicht, auf Siliziumaluminiumoxiden nur in schwer nachweisbaren Spuren.

Auf den reinen Aluminiumoxiden sollte daher tatsächlich -wie von Callender et al. vermutet- ein "konzertierter" Mechanismus ablaufen, bei dem die Doppelbindung zunächst positiviert wird und gleichzeitig mit einem elektrophilen Angriff des C-Atoms in 5-Stellung ein Proton von einem sehr basischen O^{2-}-Anion des Oxids abstrahiert wird. Dies kann offensichtlich nur an ganz bestimmten Stellen des Oxids geschehen, da

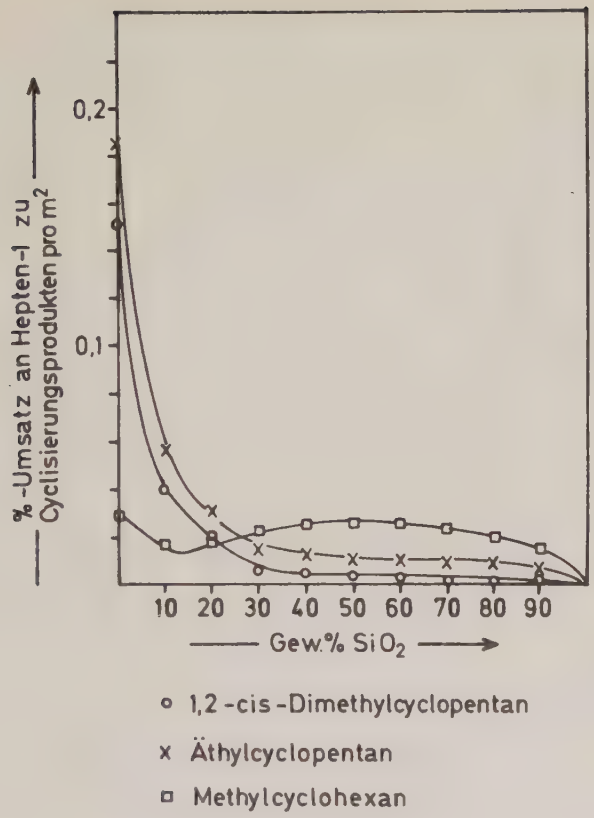


Abbildung 32: Cyclisierung von Hepten-1 auf Silizium-aluminiumoxiden

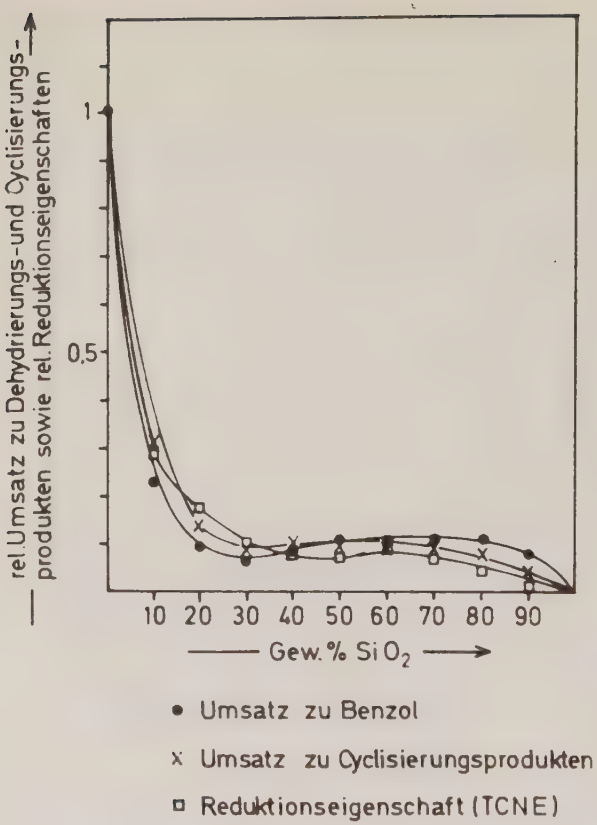


Abbildung 33: Cyclisierung und Reduktionseigenschaften von Siliziumaluminiumoxiden

sich die methylverzweigten Verbindungen nicht cyclisieren können.

Das Verhalten gegenüber der Wasservergiftung kann entweder so gedeutet werden, daß die Positivierung der Doppelbindung durch exponierte Al-Kationen (Lewissäurezentren) geschieht oder falls die Doppelbindung wirklich protoniert wird, daß die Wassermoleküle sowohl Lewissäurezentren als auch die basischsten O^{2-}-Anionen durch Protonenwanderung blockieren.

Auf den stark protonenaktiven Siliziumaluminiumoxiden könnte ein anderer ebenfalls von Callender, Brandenburger und Meerbott (104) für die Rückreaktion der Cyclisierung -allerdings für Aluminiumoxide- vorgeschlagener Mechanismus wirksam sein. Danach sollte nach Protonierung der Doppelbindung ein echtes sekundäres Carbeniumion entstehen, das in einer elektrophilen Reaktion eine CH-Bindung angreift. Dieser Mechanismus würde, unter der Annahme, das sich keine primären Carbeniumionen bilden, erklären, daß sich Hexen-1 nur zu Fünfringen, Hepten-1 dagegen zu Fünf- und Sechsringen cyclisiert. 2-Methylhexen-1 müßte dann aufgrund der Methylgruppe (Hyperkonjugation) eine zu geringe Elektrophilie aufweisen.

Die durch Protonenaddition entstehenden Carbeniumionen sind offenbar stabiler als durch Lewissäurezentren positivierte Doppelbindungen und daher zur Bildung von Aufbauprodukten befähigt.

Nach den auf Seite 54 erwähnten Literaturergebnissen sollte eine Chlorierung von Aluminiumoxid vor allem die Lewisacidität erhöhen, während eine Fluorierung die Brönstedacidität heraufsetzt. Die an den gemischten Oxiden gewonnenen Erkenntnisse sollten nun mit halogenierten Aluminiumoxiden überprüft werden.

Tatsächlich steigt die Isomerisierungsaktivität bei den fluorierten Kontakten bei 370°C Reaktionstemperatur um den Faktor 41 an, während die Cyclisierungsaktivität im Rahmen der analytischen Genauigkeit unbeeinflußt bleibt. Die Spaltproduktverteilung ähnelt ebenfalls derjenigen auf den Siliziumaluminiumoxiden, das Hauptprodukt der Spaltung ist Propen und das fluorierte Aluminiumoxid zeigt dieselbe Neigung zur Bildung von Aufbauprodukten wie die protonenaktiven gemischten Oxide. Bei den chlorierten Aluminiumoxiden wird die Cyclisierungsgeschwindigkeit gegenüber dem Al_2O_3-N um den Faktor 4 heraufgesetzt, die Isomerisierungsgeschwindigkeit dagegen nur um den Faktor 2 was bedeuten müßte, daß eine erhöhte Lewisacidität (80) die Cyclisierung besonders begünstigt. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien der Reaktionen auf den verschiedenen Oxiden zeigt deutlich die Ähnlichkeit des fluorierten Oxids mit den gemischten Oxiden (Tabelle 20)

Katalysator / Reaktion	Al_2O_3-N	Al_2O_3 -0,58%Cl	Al_2O_3 -1%F	50%Al_2O_3/ SiO_2	20%B_2O_3/ Al_2O_3
Spaltung	109,6	105,9	88,3+	72,0+	
Isomerisierung	89,5	73,2	34,7	31,4	36,4
Cyclisierung	120,1	73,6	43,1	43,9	52,7

Tabelle 20: Aktivierungsenergien auf verschiedenen Oxiden in kJ/mol

\+ hier wurde nur die Propenbildung berücksichtigt

Die etwa gleich großen Aktivierungsenergien auf den protonenaktiven Kontakten macht es wahrscheinlich, daß hier Cyclisierung und evt. Isomerisierung nach gleichen, aber gegenüber den stärker lewissauren Kon-

takten unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Dabei sinkt mit fallender Aktivierungsenergie auch die Zahl der reaktiven Zentren (Kompensationseffekt der heterogenen Katalyse). Das bedeutet, daß die Reaktivitätsunterschiede mit steigender Meßtemperatur immer kleiner werden und sich schließlich sogar umkehren müssen. Dieser Umkehrpunkt ist in Abbildung 34 für die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von chloriertem und unbehandeltem Kontakt mit eingezeichnet.

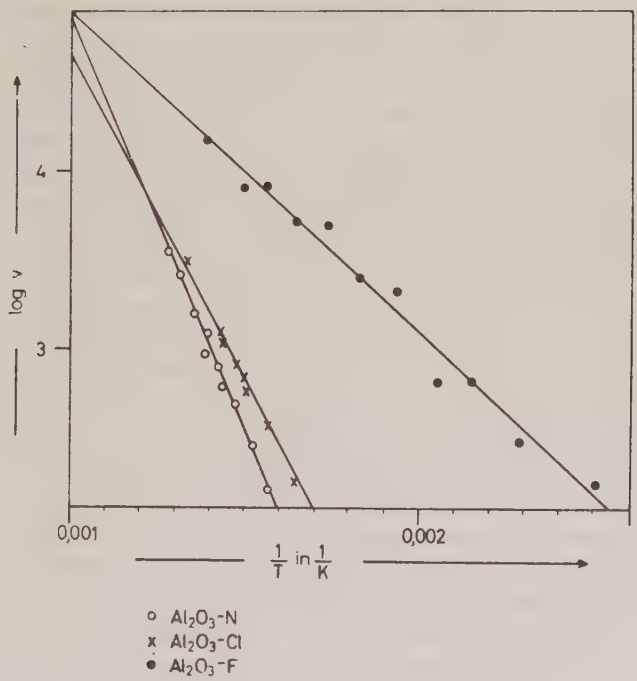


Abbildung 34: Arrheniusdiagramm für die Isomerisierung von n-Hexen-1 auf reinem und halogeniertem Aluminiumoxid

Er liegt bei 574°C. Für den chlorierten und fluorierten Kontakt liegt er bei 848°C und für den fluorierten und unbehandelten bei 740°C. Dies sind natürlich nur Extrapolationen. Tatsächlich wären alle diese Reaktionen auf den Kontakten gleich schnell, da sie in diesem Temperaturbereich transportkontrolliert sind.

Da alle bisher beschriebenen Versuche mit Alkenen so durchgeführt wurden, daß die Produkte erst nach Aufhydrieren des Reaktionsgemisches gaschromatographisch analysiert wurden, sei noch auf eine Konsequenz der auf den protonenaktiven Kontakten stark erniedrigten Skelettisomerisierungsenergie hingewiesen. Da die Doppelbindungsisomerisierung nach Literaturangaben (105) auf Siliziumaluminiumoxiden etwa 25-29kJ/mol und auf reinen Aluminiumoxiden etwa 70kJ/mol Aktivierungsenergie benötigt, ist diese Reaktion auf den Aluminiumoxiden bei der Meßtemperatur von 370°C als schnell anzusehen im Vergleich zu den anderen Reaktionen der Alkene. Erst bei höheren Temperaturen werden diese langsam konkurrenzfähig. Auf den protonenaktiven Kontakten haben Doppelbindungs- und Strukturisomerisierung dagegen vergleichbare Größenordnungen, das bedeutet, daß bei Einsatz von z.B. n-Hexen-1 auf diesen Kontakten dieses Isomere auch im wesentlichen das reagierende Edukt ist, während auf dem Al_2O_3-N und dem Al_2O_3-Cl sich auch schon ein erheblicher Anteil Hexen-2 und Hexen-3 gebildet hat. Bei etwa 20%-igem Umsatz zu Skelettisomeren wurden auf Al_2O_3-N etwa 50% cis und trans Hexen-2 und Hexen-3 gemessen, während es auf fluoriertem Aluminiumoxid bei gleichem Umsatz nur etwa 25% doppelbindungsisomere Hexene waren.

Aufgrund der genauen Kenntnisse des reaktiven Verhaltens gemischter und modifizierter Aluminiumoxide

konnte wie im Kapitel 5.2. berichtet die Veränderung des reaktiven Verhaltens von reinem Aluminiumoxid nach Injektion von Trimethylsilylchlorid und Trimethylsilan eindeutig gedeutet werden. (Diese Versuche zeigen auch, daß sich die Selektivität solcher Kontakte während ihres Betriebs gezielt verändern läßt.) Erstaunlich war vor allem die Aktivitätssteigerung des Kontaktes durch das Trimethylsilan, da das durch Zersetzung des Moleküls auf der Kontaktoberfläche abgeschiedene Silizium wohl kaum die Gitterstruktur des Al_2O_3 in wenigen Minuten durchgreifend verändern kann. Es wurden daher noch einige Versuche durchgeführt, die die Abhängigkeit der Aktivität amorpher Siliziumaluminiumoxide von der innigen Durchmischung der Komponenten zeigen sollten. Als erstes wurde versucht einen Aluminiumoxidkontakt zu erzeugen, der wirklich nur an der Oberfläche Siliziumdioxid enthalten sollte. Es wurde dazu die mechanische Übertragung von SiO_2-Partikel auf Aluminiumoxid -und umgekehrt- gewählt, d.h. reines Al_2O_3 und reines SiO_2 wurden 10min. in der Kugelmühle gemahlen (Tribochemische Reaktion). Das durch diesen Mahlvorgang oberflächlich entstehende Siliziumaluminiumoxid zeigt eine erstaunliche Aktivität, zumal es sehr wahrscheinlich ist, daß die Oberfläche im Poreninnern unbeeinflußt blieb. In Tabelle 21 wurde die Aktivität dieses Oxids mit einem durch mechanisches Mischen von Aluminium- und Siliziumoxidgel und mit einem von Höffkes (21) aus einer Lösung gemeinsam gefällten Siliziumaluminiumoxid verglichen.

Trotz der Schwierigkeit der Bestimmung der aktiven Oberfläche bei den gemeinsam gemahlenen Silizium- und Aluminiumoxiden läßt sich sagen, daß von diesen gemeinsam gemahlenen Oxiden eine stete Aktivitätssteigerung zu den gemischten und den gemeinsam gefällten existiert.

Mol% Umsatz -10^2 pro m^2 bei 370°C					
Kontakt / Produkte	Al_2O_3 gemahlen +	Al_2O_3 und SiO_2 getrennt gemahlen und dann gemischt +	Al_2O_3 und SiO_2 zusammen gemahlen +	40% Al_2O_3/SiO_2 als Hydroxide gemischt	40% Al_2O_3/SiO_2 gemeinsam gefällt
Methan	0,60	0,24	0,66	(1,02)	/
Äthan	3,68	3,46	1,99	(1,53)	/
Propen	3,38	2,60	5,96	52,16	12,05
i-Buten	1,99	1,30	2,32	29,52	6,25
Buten	2,15	1,88	2,32	12,47	3,12
i-Penten	/	/	1,00	20,10	4,46
Penten	0,31	0,14	2,98	7,38	3,12
2,2DMBen	1,23	0,87	3,31	4,07	4,91
2,3DMBen	22,56	18,48	68,54	89,82	117,86
2MPen	132,88	125,29	498,34	457,25	781,69
3MPen	120,76	113,16	426,82	394,66	691,07
MCP	10,28	8,95	9,93	2,21	2,59
$\frac{2MPe}{3MPe}$	1,10	1,11	1,17	1,16	1,13

+ Umsatz auf m^2 Al_2O_3 bezogen

Tab.21: Aktivität von Siliziumaluminiumoxiden verschiedener Herstellungsweisen

5.3.2. Durch Veränderung der Calcinierungstemperatur

Da bei chemischer Modifizierung des Aluminiumoxids stets die Möglichkeit existiert, daß sich der Reaktionsmechanismus ändert, sollten zur weiteren Kennzeichnung und Unterscheidung der reaktiven Zentren auf Al_2O_3 physikalische Methoden zur Änderung der Oberflächenstruktur herangezogen werden. Als solche Methoden kommen beispielsweise in Frage die Fällungsgeschwindigkeit, die Alterung des Gels vor dem Trocknen, die Calcinierungstemperatur evt. die Calcinierungszeit, die Ausheiztemperatur kurz vor der Reaktion und evt. die Aufheizgeschwindigkeit. Zur Anwendung kamen nur die Methoden, deren Auswirkung auf die Ausbildung der Oberfläche aus der Literatur bekannt oder ableitbar waren.

Eine Änderung der Vorbehandlungstemperaturen darf dabei natürlich nicht die kristalline Phase verändern. Da die genaue Vorbehandlung der γ-Tonerde von Merck nicht bekannt war und gut kristallisiertes Böhmit zwar bei 450°C in die γ-Form des Al_2O_3 übergeht, aber diese schon bei 600°C in die δ-Form, wurde das γ-Al_2O_3 aus Pseudoböhmit hergestellt, das schon bei 300°C in die γ-Form aber erst bei 900°C in die δ-Form übergeht (59). Proben des bei 120°C über Nacht getrockneten Pseudoböhmits wurden jeweils 4h bei unterschiedlichen Temperaturen (300°C, 500°C, 700°C und 900°C) erhitzt. Eine Probe, die bei 1100°C calciniert wurde, hatte nur eine vernachläßigbar kleine Oberfläche und Aktivität. Die Rehydratisierung der Proben erfolgte an der Luft durch Lagerung in einem Raum ohne Labordünste. Die Kontakte wurden vor der Reaktion bei 530°C ausgeheizt und die Reaktion wurde dann wie gewöhnlich bei 370°C durchgeführt.

Falls die Reaktionen an bestimmte Oberflächenstrukturen gebunden sind, sollten sich ihre Geschwindigkeiten auch in eindeutiger Weise mit der Vorbehandlung ändern. Neben dem Problem der Struktursensitivität der Reaktionen sollten sich noch Zusammenhänge ergeben zwischen der Zahl reaktiver Zentren auf der Masseneinheit und der Flächeneinheit und zwischen dem Hydratisierungszustand des Al_2O_3 und seiner Reaktivität.

Zur Beantwortung der letzten Frage wurden parallel zu den kinetischen Untersuchungen IR-spektroskopische Messungen von Baumgarten und Zachos durchgeführt (106). Durch Bestimmung der integralen Absorption der OH-Banden konnte gezeigt werden, daß der Hydratisierungsgrad je m^2 im wesentlichen unabhängig von der Calcinierungstemperatur der Oxide ist und vor allem von deren Ausheiztemperatur abhängt. Lediglich das bei 900°C calcinierte Oxid stellt eine Ausnahme dar, während sich der Hydratisierungsgrad bei den Calcinierungstemperaturen von 300 bis 700°C nur langsam erhöht, steigt er bei der Probe, die bei 900°C gemuffelt wurde um über 40% an. Die einzelnen Absorptionsbanden sind dabei unterschiedlich intensiv. Trotz fast gleicher Hydratisierung zeigten die Oxide stark unterschiedliche Reaktivität bei nur wenig veränderter Selektivität. Der Verlauf der Aktivität und Selektivität ist für die Hexen-1 Reaktion in Abbildung 35 wiedergegeben. Die höchste Reaktivität zeigt demnach ein Aluminiumoxid, das bei etwa 700°C getempert wurde.

Der Anteil isomerisierter Kohlenwasserstoffe steigt im Produktgemisch mit wachsender Calcinierungstemperatur stetig an, während an Cyclisierungs- und Spaltprodukten immer weniger gebildet werden. (In Abbildung 35 sind nur die Produktanteile für Spaltung und Cycli-

sierung wiedergegeben, der Produktanteil der Isomerisierung ergibt sich aus der Differenz dieser Werte zu 100.)

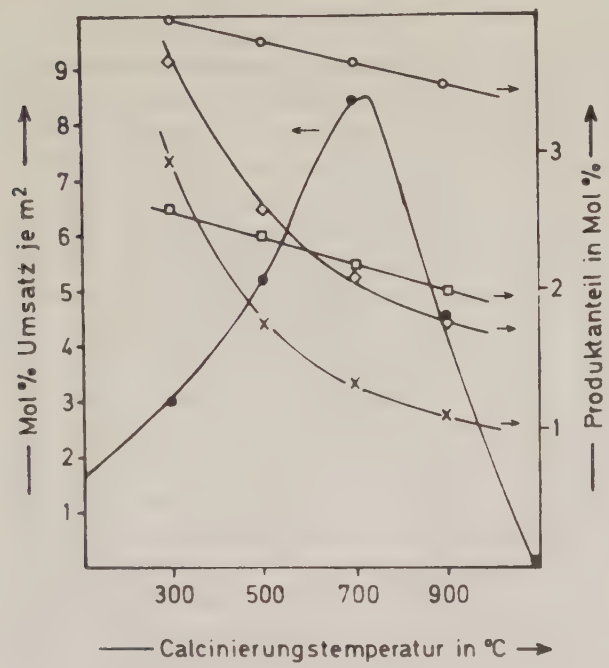


Abbildung 35: Umsatz von n-Hexen-1 auf γ-Aluminiumoxiden in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur

Dabei zeigen die geradkettigen Spaltprodukte ein etwas unterschiedliches Verhalten als die methylverzweigten. Eine Interpretation wäre aber an dieser Stelle etwas verfrüht, da die Oxide mit großer Oberfläche evt. eine ausgeprägte Mikroporenstruktur bee sitzen, in denen einmal eingedrungene Hexenmoleküle weiter durchreagieren können, als ihrer formalen Verweilzeit am Kontakt entspricht. Die Untersuchungen des nächsten Abschnitts zeigen aber, daß methylverzweigte Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich tatsächlich auf anderen Zentren reagieren. Der fast gleiche Verlauf der Produktanteile für die Spaltung zu n-Kohlenwasserstoffen und für Methylcyclopentan läßt vermuten, daß diese Reaktionen vielleicht Konkurrenzreaktionen an denselben reaktiven Zentren sind. Dafür spricht auch das von Höffkes (21) gefundene gleichartige Deaktivierungsverhalten dieser Zentren bei längerer Betriebsdauer des Katalysators.

Es interessierte nun ob Aluminiumoxidoberflächen die einmal eine bestimmte Struktur (Reaktivität) durch Calcinieren erlangt haben, diese auch nach längerer Lagerung noch besitzen. Dazu wurden an den selben Katalysatoren nach etwa 1,5 Jahre Lagerung erneut Umsetzungen durchgeführt. Diesmal wurde nicht Hexen-1 als Edukt gewählt, sondern cis-4-Methylpenten-2, da inzwischen bekannt (5.4.) war, daß alle anderen isomeren C_6-Alkene sich als Primärprodukt aus dieser Verbindung bilden, jedoch mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Dabei bilden sich die anderen methylverzweigten C_6-Alkene (3.3-DMBen-1, 2.3-DMBene, 3-Mpene) etwa mit gleicher Aktivierungsenergie von 84 ± 4kJ/mol, während für die Hexenbildung etwa 133kJ/mol benötigt werden. Dies ließ hoffen, falls die Kettenverlängerung des 2-Methylpentens nicht über einen klassischen 1,2-Methylshift verläuft (näheres in 5.4.), ebenfalls einen selektiven Einfluß der

Struktur des Oxids auf die Isomerisierung zu finden. Da die Verhältnisse der gebildeten isomeren Produkte aber unabhängig von der Katalysatorvorbehandlung sind, besteht ein solcher Einfluß nicht.

Der Verlauf der Katalysatoraktivität in Abbildung 36 zeigt, daß einmal gebildete Oberflächen alterungsbeständig sind.

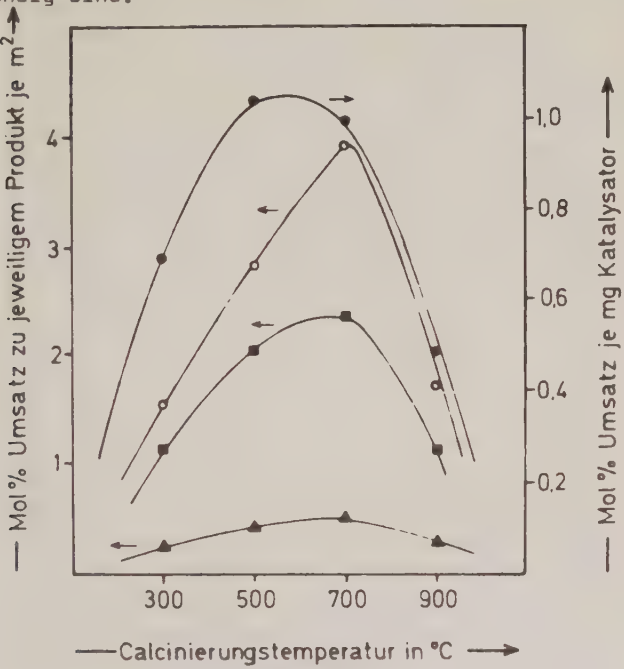


Abbildung 36: Umsatz von cis-4-Methylpenten-2 auf γ-Aluminiumoxiden in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur

Zu dem Verlauf der Umsätze je m^2 ist hier auch der Gesamtumsatz je mg Katalysator mit eingezeichnet. Bei dieser Auftragung wird das Maximum der Aktivität schon bei tieferer Temperatur (etwa 500°C) erreicht. Das bedeutet, daß die Zahl der reaktiven Zentren auf der Flächeneinheit bei steigender Ausheiztemperatur langsamer abnimmt, als die Fläche zusammensintert. Da die Selektivitätsänderungen aber kontinuierlich sind, ist es wahrscheinlich, daß dies' nicht auf die Bildung neuer reaktiver Zentren (etwa Defektstellen) zurückzuführen ist.

Der Produktanteil an i-Butenen bzw. i-Pentenen geht bei Einsatz von cis-4-Methylpenten-2 mit steigender Calcinierungstemperatur in gleicher Weise zurück wie beim Einsatz von Hexen-1.

5.3.3. Durch Veränderung der Ausheiztemperatur

Nach den Untersuchungen bei etwa konstantem Hydratisierungsgrad, die den Struktureinfluß der Aluminiumoxidoberfläche wiedergeben sollten, schien es konsequent Untersuchungen bei unterschiedlichen Hydratisierungsgraden durchzuführen. Insbesondere sollte hierbei mit steigender Ausheiztemperatur ein Übergang von Brönstedacidität -falls vorhanden- in Lewisacidität zu beobachten sein. Daher wurde bei diesen Untersuchungen nicht nur reines Aluminiumoxid eingesetzt, sondern auch fluoriertes Al_2O_3, Boraluminiumoxid und Siliziumaluminiumoxid um aus den Selektivitätsänderungen dieser Katalysatoren Rückschlüsse auf das reine Aluminiumoxid ziehen zu können. Bei den protonen-

aktiven Katalysatoren ändert sich die Selektivität nicht mit der Ausheiztemperatur. Es besteht aber sehr wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen Art der Acidität und Reaktivität bei unterschiedlichen Hydratisierungsgraden. Überwiegend protonenaktive Kontakte besitzen offensichtlich eine vom Hydratisierungsgrad unabhängige Reaktivität. Eine Tatsache, die im Zusammenhang mit der Wasservergiftung schon kurz diskutiert worden ist.

Das Verhalten der Gesamtaktivitäten bei der Hexen-1 Umsetzung ist im Abbildung 37 wiedergegeben.

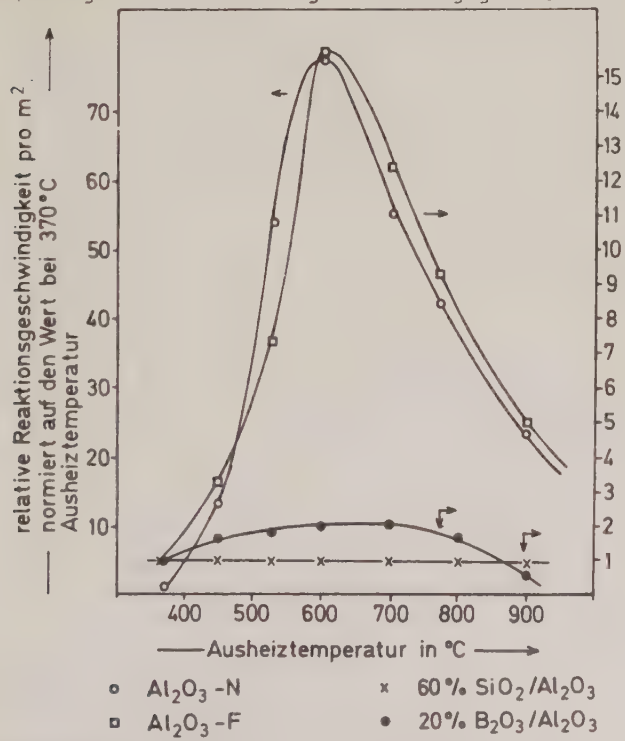


Abbildung 37: Abhängigkeit der Reaktivität verschiedener Katalysatoren von der Ausheiztemperatur

Da bei diesen Untersuchungen nicht Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren untereinander im Vordergrund des Interesses standen, sondern das Verhalten der einzelnen Katalysatoren gegenüber den angewandten Ausheiztemperaturen, sind die Reaktivitäten der einzelnen Katalysatoren bei 370°C Ausheiztemperatur gleich eins gesetzt worden. Die Kurven stellen somit nur relative Aktivitätsänderungen je m^2 Katalysatoroberfläche bei steigender Ausheiztemperatur dar. Bei 370°C Ausheiz- und Reaktionstemperatur hat das Siliziumaluminiumoxid gefolgt vom Boraluminiumoxid die größte Aktivität, dann kommt das fluorierte und schließlich das reine Aluminiumoxid. Die Aktivitätsverhältnisse sind etwa 120:100:80:1. Die Reihenfolge der Aktivität ändert sich also gegenüber den Untersuchungen bei Standardbedingungen (530°C Ausheiztemperatur), da sich die relativen Reaktivitätsänderungen der einzelnen Oxide sehr stark unterscheiden. Besonders interessant ist das Verhalten des fluorierten Aluminiumoxids, das als einziger protonenaktiver Katalysator eine starke Abhängigkeit der Reaktivität von der Ausheiztemperatur zeigt. Die absolute Reaktivitätssteigerung (nicht die relative!) ist dabei bedeutend größer als beim reinen Al_2O_3, so daß sie nicht durch Aufaddition dieser zur Aktivität des fluorierten Oxids bei 370°C Ausheiztemperatur erklärt werden kann. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, daß mit abnehmender Hydratisierung auch die entstehenden Lewissäurezentren durch die eingebauten Fluoratome stärker acid werden. Systematische Untersuchungen über diesen Übergang von Brönsted zu mehr Lewisacidität auf fluoriertem Aluminiumoxid sind nicht bekannt. Ein solcher Übergang von Brönsted zu Lewisacidität wird gestützt durch Untersuchungen von Hughes et al. (78) die bei der Pyridinadsorption auf fluoriertem Aluminiumoxid eine größere PyL-Bande und

eine kleinere PyB-Bande finden, wenn sie die Ausheiztemperatur von 482°C auf 538°C steigern. (Eventuell könnte aus Vergiftungsversuchen mit Wasser oder durch Bestimmung von Aktivierungsenergien auf hoch ausgeheizten Katalysatoren nähere Schlüsse gezogen werden, ob sich der Anteil auf Brönsted- und auf Lewiszentren reagierender Moleküle ändert.)

Während die protonenaktiven Kontakte keine Selektivitätsänderung bei unterschiedlicher Hydratisierung zeigen, erreicht auf reinem Aluminiumoxid die Isomerisierung bei anderer Ausheiztemperatur ihre maximale Geschwindigkeit als die Spaltung, wobei die Spaltprodukte sich von den auf den protonenaktiven Kontakten unterscheiden. Als Beispiel sind in den Abbildungen 38 und 39 der Reaktivitätsverlauf bei der Umsetzung von 2-Methylpenten-1 auf reinem und fluoriertem Aluminiumoxid abgebildet; dieses Edukt wurde hier wieder gewählt, weil alle anderen isomeren C_6-Alkene Primärprodukte dieses Kohlenwasserstoffs darstellen. Es konnte allerdings auch hier -wie im vorigen Abschnitt- keine besondere Selektivität bei der Isomerisierung festgestellt werden. Kontrollversuche mit Hexen-1 und 3-Methylpenten-1 zeigten, daß die aus den Versuchen mit 2-Methylpenten-1 ableitbaren Folgerungen allgemeingültig sind.

Auf dem fluorierten Kontakt sollten Isomerisierung und Spaltung beide nach gleichen wahrscheinlich protonischen Mechanismen ablaufen, da beide Reaktionen bei 600 - 650°C ihre maximalen Bildungsgeschwindigkeiten aufweisen. Dabei wird das Molekül vornehmlich zu Propen und nur in geringem Maße zu Isobuten und Isopenten gespalten. Da diese Spaltprodukte aber ebenfalls bei 600°C Ausheiztemperatur ihre maximale Bildungsgeschwindigkeit erreichen und Aufbauprodukte, aber kein

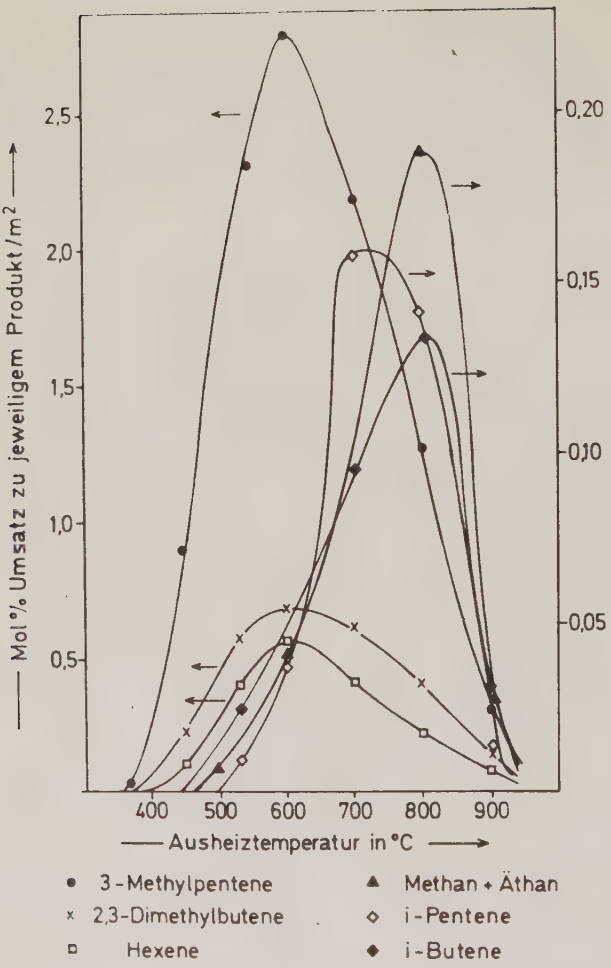


Abbildung 38: Reaktivität von 2-Methylpenten-1 auf Al_2O_3-N bei verschiedenen Hydratisierungsgraden

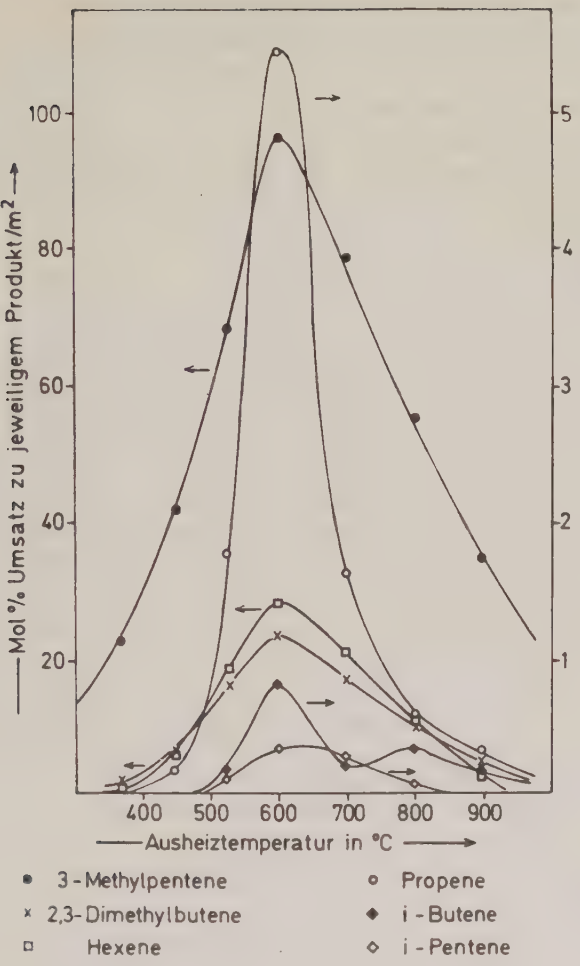


Abbildung 39: Reaktivität von 2-Methylpenten-1 auf Al_2O_3-1%F bei verschiedenen Hydratisierungsgraden

Methan und Äthan, im Produktgemisch nachweisbar sind, ist anzunehmen, daß sie sich im wesentlichen über den bei den Siliziumaluminiumoxiden beschriebenen Dimerisations-Spaltmechanismus bilden. Dagegen erreicht auf dem reinen Aluminiumoxid die Isobuten und Isopentenbildung gleichzeitig mit der Methan- und Äthenbildung erst bei ca. 800°C Ausheiztemperatur ihre maximale Bildungsgeschwindigkeit. n-Buten und insbesondere Propen sind nicht nachweisbar.

Es kann daher angenommen werden, daß sich aufgrund unterschiedlicher reaktiver Zentren der Spaltmechanismus geändert hat. Auf den protonenaktiven Kontakten würden durch Anlagerung von Protonen an 2-Methylpenten-1 bzw. 3-Methylpenten-1 zunächst die energetisch günstigeren tertiären Carbeniumionen entstehen. Diese würden bei der β-Spaltung aber die energetisch sehr ungünstigen Methyl- bzw. Äthylkationen liefern. Dagegen führt die β-Spaltung des Kations I zu einem relativ stabilen sekundären Carbeniumion. Die Energiedifferenz zum Äthylkation beträgt 96kJ/mol und zum Methylkation sogar 276kJ/mol. Die Spaltung auf den protonenaktiven Kontakten geht also nicht vom energetisch günstigsten Kation aus, sondern führt zu den energetisch günstigsten Produkten.

Auf diese Weise läßt sich auch die Sonderstellung der Propenbildung auf allen protonenaktiven Kontakten erklären (Abschnitt 5.3.1.). Nur bei der β-Spaltung des Hexens zu Propen kann unter gleichzeitiger Hydridverschiebung ein sekundäres Carbeniumion gebildet werden (107).

Für die angeführten Argumente spricht auch die geringe Spaltneigung des 3-Methylpenten-1 auf protonenaktiven Kontakten. Dieses Molekül kann bei einem β-Spaltmechanismus nie ein energetisch günstiges sekundäres Carbeniumion bilden. Dagegen bildet sich auf reinem Aluminiumoxid erstaunlich viel Isopenten aus 3-Methylpenten-1. Die β-Spaltung von 2-Methylpenten und 3-Methylpenten zu Isobuten/Äthen bzw. Isopenten/Methan stellt also nur einen Sonderfall auf Aluminiumoxid dar und nicht die Regel - wie lange in der Literatur angenommen wurde.
Die Spaltung zu den Methylbutenen und -pentenen auf Al_2O_3-N erfolgt im wesentlichen auf Zentren, die erst bei höherer Temperatur gebildet werden. Dies könnten Lewiszentren sein, die durch die Abspaltung besonders basischer OH-Gruppen freigemacht werden oder durch Reduktion mit Wasserstoff entstehen. Im ersten Fall sollte die Spaltproduktverteilung unabhängig vom benutzten Trägergas sein.

ESR-Spektroskopische Untersuchungen von Lunsford, Zingery und Rosynek (93) zeigen, daß die an Aluminiumoxiden unterschiedlicher Ausheiztemperatur adsorbierte Menge an NO etwa der hier gefundenen Spaltaktivität proportional ist. NO gilt als Probemolekül für Lewisacidität (77). Flockhart, Scott und Pink (108) finden ebenfalls an Aluminiumoxidproben die bei etwa 850°C ausgeheizt wurden, eine maximale Adsorption von Perylen. Die Autoren unterscheiden aber die so bestimmten oxidierenden Zentren mit dem Übergang eines Elektrons von den Lewiszentren, zu denen in der Regel Elektronenpaare übergehen. Beide Ergebnisse deuten

jedoch darauf hin, daß bei höherer Temperatur Zentren entstehen, die einen Elektronenmangel aufweisen.

Es interessierte hier noch die Frage, ob Dehydratisierung und Hydratisierung bei Ausheiztemperaturen oberhalb 600°C reversible Prozesse darstellen. Falls die Hydratisierung reversibel ist, (das schließt ein, daß sich die Oberflächenstruktur bei höherer Ausheiztemperatur nicht ändert) so sollte ein bei 800°C ausgeheizter Kontakt, der bei 600°C rehydratisiert wird, die gleiche Aktivität aufweisen, wie ein Kontakt der nur bei 600°C ausgeheizt wurde, vorausgesetzt der bei 600°C rehydratisierte Kontakt hat genügend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung. Versuche in dieser Richtung zeigten, daß ein Kontakt der einmal bei 800°C ausgeheizt wurde, unabhängig von der wieder aufgebrachten Wassermenge und Temperatur keine größere Aktivität mehr wiedergewinnt. Das zeigt, daß das Aluminiumoxid seine Oberflächenstruktur in der kurzen Ausheizzeit schon geändert haben muß. Dieses Ergebnis folgt nicht notwendig aus den Überlegungen der Versuche mit unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen, da bei diesen Versuchen schon an den verringerten Oberflächen bei höheren Calcinierungstemperaturen eine Änderung der Oberflächenstruktur erkennbar war, während die Größe der Oberflächen sich bei diesen Versuchen mit unterschiedlichen Ausheiztemperaturen kaum unterscheiden. Außerdem erfolgte die Rehydratisierung im ersten Fall bei Raumtemperatur im zweiten Fall bei 600°C, eine Temperatur bei der Protonen und Hydroxylgruppen eine große Beweglichkeit auf der Oberfläche besitzen. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse eines solchen Versuches aufgeführt. Es ist erwähnenswert, daß die hohe Isopentenbildung bei den rehydratisierten Proben nicht mehr auftritt, was darauf schließen läßt, daß diese Zentren durch Wasser vergiftbar sind (Lewiszentren).

Katalysatorvorbehandlung / Produkt	1h 800°C	1h 800°C/5·10µlWasser bei 600°C, 1h 600°C	1h 600°C
Methan	7,55	1,20	1,49
Äthen	3,36	1,99	3,34
Propen	3,36	2,84	4,45
i-Buten	4,48	2,17	3,52
Buten	6,87	2,76	5,04
i-Penten	16,22	4,56	5,98
Penten	6,95	2,69	2,93
2,2-DMB	1,05	1,19	2,11
2,3-DMB	19,36	22,12	41,15
2 MP	99,62	110,38	186,90
3 MP	90,43	99,99	170,36
MCP	8,44	9,27	16,30

Tabelle 22: Aktivität dehydratisierter und rehydratisierter Al_2O_3-Oberflächen in Gew% · $10^{-2}/m^2$

5.3.4. Durch Veränderung des Ausheizgases

Durch Vergleich der adsorbierten Mengen an Stickoxid und Perylen an Aluminiumoxid, das bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt wurde, mit der Spaltaktivität dieser Oxide konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Spaltung insbesondere zu den Isoalkenen auf Elektronenmangelzentren abläuft. Es erhob sich die Frage, ob diese Zentren nur durch Wasserdesorption also nur durch die thermische Behandlung freigemacht werden, oder ob sie durch die angewandten reduzierenden Bedingungen (Wasserstoff bei hohen Temperaturen) erzeugt werden.

Auf diese Frage sollten Versuche eine Antwort geben, bei denen der Katalysator sowohl unter reduzierenden, inerten und oxidierenden Bedingungen ausgeheizt wurde. Nach der Ausheizphase wurde der Kontakt im Heliumstrom abgekühlt und die Reaktion von Hexen-1 bei 370°C unter Inertgas durchgeführt. Einen ersten Überblick über das Verhalten des Aluminiumoxids bei verschiedenen Ausheiztemperaturen und Ausheizgasen gibt Abbildung 40. Danach unterscheidet sich die Gesamtaktivität des Katalysators nur wenig ob er unter inerten oder reduzierenden Bedingungen ausgeheizt wird. Dagegen zeigt ein unter oxidierenden Bedingungen oberhalb 550°C ausgeheizter Kontakt stark verminderte Aktivität. Die Zahl der reaktiven Zentren nimmt unabhängig vom Ausheizgas ab etwa 600°C ab. Die Zahl der durch Sauerstoff nicht vergiftbaren Zentren verringert sich dabei schneller, so daß ab 800°C fast nur noch Zentren erhalten bleiben, die durch O_2 -mittelbar oder unmittelbar- vergiftbar sind.

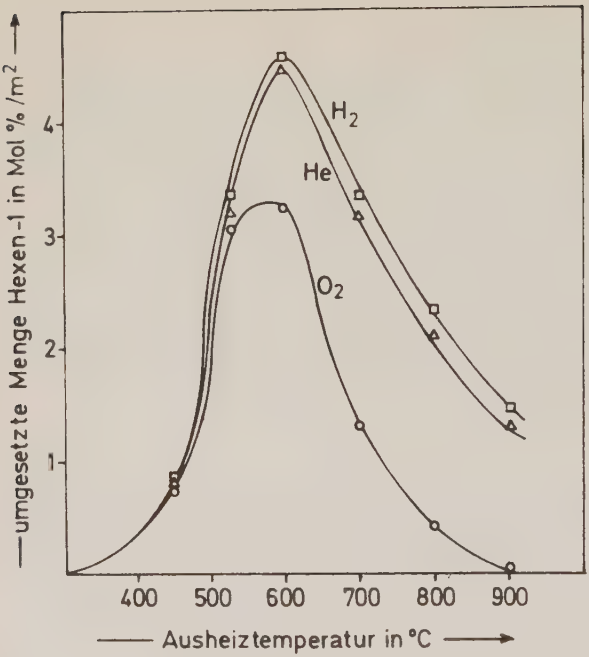


Abbildung 40: Aktivität von Al_2O_3-N bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen und Ausheizgasen

Zunächst seien die Aktivitäten bei Reaktionen nach dem Ausheizen in inerter bzw. reduzierender Atmosphäre etwas genauer betrachtet.

Die Umsätze zu den einzelnen Produkten nach Ausheizen bei 800°C sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Zusätzlich sind zwei Versuche mit aufgeführt, bei denen Wasserstoff statt Helium während der Reaktion verwendet wurde. Eingesetzt wurden jeweils 180 mg Katalysator. Beim Vergleich der Reaktionen in Helium ist

Vorbehandlung / Produkte	Reaktion in He		Reaktion in H_2	
	Ausheizen bei 800°C unter H_2	Ausheizen bei 800°C unter He	Ausheizen bei 800°C unter H_2	Ausheizen bei 800°C unter He
Methan	0,72	0,08	0,72	0,67
Äthen	0,67	0,21	0,68	0,63
Propen	0,53	0,15	0,58	0,41
i-Buten	0,88	0,14	0,67	0,72
Buten	0,98	0,19	0,99	0,79
i-Penten	1,94	0,20	2,45	2,12
Penten	0,91	0,15	0,92	0,78
2,2DMBen	0,12	/	0,16	0,18
2,3DMBen	1,91	1,00	2,80	2,90
2MPen	10,86	9,34	13,17	14,07
3MPen	10,01	8,35	12,10	12,64
MCPan	0,85	0,63	1,11	1,20

Tab.23: Gew.%-Umsatz zu den jeweiligen Produkten bei unterschiedlicher Katalysatorvorbehandlung

deutlich zu sehen, daß Isomerisierung und Cyclisierung nur wenig vom Ausheizgas beeinflußt werden. Dagegen steigt die Spaltaktivität um das 5bis10-fache an, wenn der Katalysator unter reduzierenden Bedingungen ausgeheizt wird. Insbesondere fehlt nach dem Ausheizen in Helium die besonders schnelle Bildung methylverzweigter Kohlenwasserstoffe auf Al_2O_3-N. Das müßte bedeuten, daß die Elektronenmangelzentren, auf denen die Spaltreaktionen nach den Überlegungen in 5.3.3. ablaufen sollten, erst durch den reduzierenden Einfluß des Wasserstoffs gebildet werden. Dagegen ist es bei Ablauf der Reaktionen unter Wasserstoff ziemlich unerheblich, ob der Kontakt in inerter oder reduzierender Atmosphäre ausgeheizt worden ist. Die Gesamtreaktivität ist etwas angehoben, insbesondere fällt der hohe Isopentenwert auf. Danach muß der Wasserstoff nach Ausheizen bei 800°C auch bei 370°C reduzierende Eigenschaften haben.

Eine Steigerung der Spaltgeschwindigkeit durch direkten Einfluß des Wasserstoffs auf den Reaktionsmechanismus etwa durch gleichzeitige Hydrierung des Isopentens konnte ausgeschlossen werden, da keine gesättigten Kohlenwasserstoffe(außer Methan) gaschromatographisch nachgewiesen werden konnten. Zu diesem Zweck wurde eine 2m lange 1/8 Zoll Carbopack-C-Säule verwendet, die mit 0,19% Pikrinsäure deaktiviert war.

Diese Säule trennt sämtliche Doppelbindungs- und Strukturisomere Alkene, Alkane und Alkadiene im Bereich C_3 bis C_5.

Die Aktivitätssteigerung von Aluminiumoxid nach dem Ausheizen in reduzierender Atmosphäre bei höheren Temperaturen ist hier zum ersten Mal beobachtet worden. Vergleichbare Untersuchungen etwa von MacIver

(58) sind nur bei Ausheiztemperaturen bis 500°C durchgeführt worden, bei denen auch hier kein Einfluß vom Ausheizgas festgestellt werden konnte. Dagegen wurde der aktivitätssteigernde Einfluß von Wasserstoff während der Reaktion auch von Chen und Garwood (108) -allerdings auf zeolithischen Katalysatoren- bei der Spaltung von n-Hexadecan schon einmal beobachtet.

Die Interpretation der Reaktivitätsabnahme nach Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre ist etwas komplizierter. Sie beruht wahrscheinlich auf einer Sekundärreaktion des an das Al_2O_3 adsorbierten Sauerstoffs mit dem Kohlenwasserstoff. Der absorbierte Sauerstoff ist offenbar so reaktiv, daß er dem Kohlenwasserstoff Wasserstoff entzieht. Das gebildete Wasser vergiftet dann das Aluminiumoxid.

Für diese Interpretation sprechen folgende Beobachtungen:

1. Ein durch Sauerstoffbehandlung bei 800°C vergifteter Kontakt erhält nach Durchführung der Reaktion und erneutes Ausheizen bei 800°C in Inertgas wieder seine normale Aktivität. Dagegen kann ein -auch nur kurzzeitig- mit Sauerstoff bei 800°C behandelter Kontakt beliebig lange im Inertgasstrom bei 800°C getempert werden ohne das der Sauerstoff wieder desorbiert.
   (Das bedeutet, daß der bei 800°C adsorbierte Sauerstoff nach der Reaktion in veränderter desorbierbarer Form vorliegen muß.)

2. Ein ebenfalls bei 800°C ausgeheizter und kurzzeitig mit Sauerstoff behandelter Kontakt wurde bei Raumtemperatur kurz mit Wasserstoff behandelt.

   Nach Spülen mit Helium bei Raumtemperatur und Aufheizen auf 370°C war die Reaktion vergiftet. Wurde der so behandelte Kontakt aber kurzzeitig auf 800°C vor der Reaktion gebracht, so zeigte er die für diese Ausheiztemperatur typische Aktivität.
   (Das bedeutet, daß der Sauerstoff in stark aktivierter Form adsorbiert sein muß, da er molekularen Wasserstoff bei Raumtemperatur zu oxidieren vermag.)

Der letzte beschriebene Versuch macht auch wahrscheinlich, daß der adsorbierte Sauerstoff sich mit dem Kohlenwasserstoff unter Reaktionsbedingungen zu Wasser umsetzt.

Bei einer Vergiftung des Aluminiumoxids durch eine Sekundärreaktion in der beschriebenen Form, sollte der Kontakt auf die Betriebszeit Null extrapoliert normale Aktivität aufweisen. Tatsächlich deaktiviert der Kontakt in der Anfangsphase sehr schnell. Der Deaktivierungsprozeß war jedoch in der Regel nach 8min. Betriebsdauer abgeschlossen (daher beziehen sich auch die Daten von Abbildung 40 auf die Aktivität nach 8min. Betriebsdauer). Eine exakte Extrapolation der Aktivität auf die Betriebsdauer Null ist jedoch wegen der schnellen Deaktivierung in der Anfangsphase der Reaktion aufgrund apparativer Schwierigkeiten nicht möglich. (Eine exakte Bestimmung des Umsatzes ist ja nur möglich, wenn sich sowohl im Reaktor, in den Kupferleitungen als auch im nachgeschalteten Hydrierreaktor konstante Adsorptionsverhältnisse eingestellt haben.) Die Tatsache, daß die Vergiftung des im Sauerstoff behandelten Kontaktes aber nicht a-priori vorhanden ist, sondern daß die Vergiftung des sauerstoffbehandelten Kontaktes eine von der Betriebszeit des Kontaktes abhängige Größe ist, spricht für eine Giftwirkung durch Sekundärreaktion mit dem Kohlenwasserstoff.

Es sei noch erwähnt, daß zugespeister molekularer Sauerstoff ebenfalls in der Lage ist, unter Reaktionsbedingungen dem Kohlenwasserstoff Wasserstoff zu entziehen und durch Wasserbildung den Kontakt zu vergiften. Hierbei sollte der Reaktionsmechanismus aber ein anderer sein, da im vermehrten Maße geradkettige Spaltprodukte gebildet werden, während alle anderen Reaktionen (Spaltung zu verzweigten Kohlenwasser-

stoffen, Isomerisierung und Cyclisierung) vollständig unterdrückt werden. Danach sollte der Sauerstoff bei 370°C als Radikalbildner wirken und evt. über Hyperoxide Wasser oder Wasserstoffperoxid bilden. Verbindungen die den Katalysator dann für andere Umsetzungen vergiften.

Losee (110) hat durch ESR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen, daß sich bei der Oxydation von Aluminiumoxid mit Stickoxid bei Temperaturen von 650°C Hyperoxidionen bilden. Leider konnten keine ESR-Messungen an den mit Sauerstoff bei höherer Temperatur behandelten Kontakten durchgeführt werden. Die direkte Oxydation von Oxidionen zu Hyperoxidionen sollte aber eine relativ stark aktivierte Reaktion sein, die entsprechend hohe Temperaturen erfordert. Es wurden daher zwei Versuche durchgeführt, die zeigen sollten, ob zu der Adsorption von Sauerstoff an Aluminiumoxid hohe Temperatur erforderlich ist, oder ob das Oxid nur vor der Adsorption hohen Temperaturen ausgesetzt sein muß. Bei beiden Versuchen wurde wieder 800°C als Ausheiztemperatur gewählt, als Ausheizgas wurde Helium verwendet.

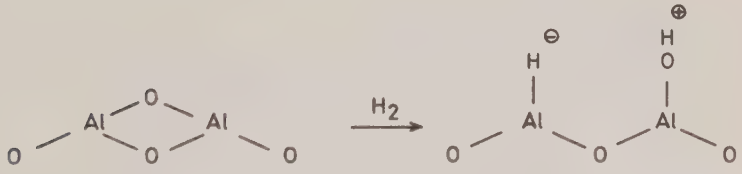
Beim ersten Versuch wurde der Kontakt nach dem Ausheizen auf 370°C gebracht, etwa 10min. mit Sauerstoff behandelt und weitere 30min. mit Helium gespült um Sauerstoffreste vollständig zu entfernen. Beim zweiten Versuch wurde der Kontakt nach dem Ausheizen auf Raumtemperatur gekühlt, etwa 6min. mit Sauerstoff behandelt und nochmal bei 800°C unter Helium ausgeheizt. Beide Versuche zeigten übereinstimmend die Giftwirkung der Sauerstoffbehandlung.

Die Ergebnisse sind stellvertretend für alle anderen Versuche zur Vergiftung durch Sauerstoffbehandlung in Tabelle 24 zusammengefaßt:

Gew% Umsatz zu den jeweiligen Produkten bei Einsatz von 170mg Al_2O_3-N							
Vorbehandlung	0,5h bei 800°C in He 0,5h mit He bei 370°C gespült	0,5h bei 800°C in He 10min. O_2 bei 370°C 0,5h mit He bei 370°C gespült		0,5h bei 800°C in He 0,5h bei Rt in He 0,5h bei 800°C in He	0,5h bei 800°C in He 6min. O_2 bei Rt 0,5h mit He bei Rt gespült 0,5h bei 800°C in He		Reaktivierung 0,5h bei 800°C in He
Betriebszeit in min.	2	2	8	2	1	8	2
Produkte							
Methan	0,05			,05			,04
Äthen	0,14			,15			,21
Propen	0,12			,11			,14
i-Buten	0,14			,15			,18
Buten	0,16			,18			,22
i-Penten	0,18			,15			,10
Penten	0,12			,09			,06
2,2 DMBen							
2,3 DMBen	1,31			1,44	0,39	0	1,26
2MPen	9,18	1,05	,86	9,75	4,43	1,41	8,89
3MPen	7,66	,98	,85	8,38	3,37	1,22	7,68
MCP	,75			,84	,36	,11	,70

Tab.24: Zur Giftwirkung von Sauerstoff bei hoch ausgeheizten Aluminiumoxiden

Reaktivitäten bei unterschiedlichen Betriebszeiten sind nur für die durch Sauerstoffbehandlung vergifteten Katalysatoren aufgeführt, da nur diese eine von der Betriebszeit abhängige Vergiftung aufwiesen. Da die Sauerstoffadsorption offensichtlich nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigt, ist es sehr wahrscheinlich, daß keine Oxidation im herkömmlichen Sinne abläuft, sondern daß die vor der Adsorption benötigte hohe Temperatur dazu dient, die Oberflächenstruktur des Aluminiumoxids so zu verändern, daß adsorptionsaktive Zentren geschaffen werden. Eine Erklärungsmöglichkeit hierfür ist die von Mills et al. (111) und Weyl (112) angeführte Spannungstheorie. Danach sollen sich an der Oberfläche bei weitgehender Dehydratisierung stark gespannte Bindungen ergeben. Mills, Weller, Hindin und Milliken erklären so z.B. den H_2-D_2-Austausch bei tiefen Temperaturen (-78°C), der ohne Austausch der Protonen der Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Aluminiumoxids abläuft:



Die Austauschgeschwindigkeit erreicht nach Holm und Blue (113) ihr Maximum tatsächlich bei einer Ausheiztemperatur von 850°C. Nach Weyl besteht ebenfalls die Möglichkeit, daß stark dehydratisierte Oberflächen mit molekularen Gasen wie Sauerstoff und Stickstoff reagieren können. Die Befürworter der Spannungstheorie berufen sich auf den starken Anstieg der isosteren

Adsorptionswärme von Wasser von etwa 60kJ/mol auf über 400kJ/mol bei Hydratisierungsgraden die kleiner als 20% einer Monolage sind (d.h. ab etwa 550°C Ausheiztemperatur). Diese Energiewerte sollen in gespannten Bindungen der Oberfläche gespeichert sein und so die Dissoziation etwa des Wasserstoffs im obigen Beispiel bewirken.

Zu einer anderen Interpretation der Bildung von Sauerstoffmangelstellen -beser Adsorptionsstellen- kommen French und Somorjai (114). Die Autoren untersuchten die Oberflächenstruktur der 0001 Oberfläche von α-Al_2O_3 bei Temperaturen von 25-1700°C mit Hilfe der Elektronenbeugung. Sie fanden, daß bei erhöhter Temperatur im Vakuum durch bevorzugtes Abdampfen sauerstoffreicher Spezies Aluminiumoxid eine Kationenüberschußstruktur ausbildet. Ein Sauerstoffpartialdruck von $\leq 10^{-4}$Torr führt zur Absättigung dieser Plätze. Aluminiumdampf führt dagegen schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur (800°C statt 1250°C im Vakuum) zur Ausbildung der Mangelstruktur.

Diese Ergebnisse von French und Somorjai sollten sich in ähnlicher Form auf das γ-Al_2O_3 übertragen lassen. Nach erfolgter Strukturänderung bei Ausheiztemperaturen oberhalb 550°C kann Sauerstoff adsorbiert werden. Unter reduzierenden Bedingungen (Kohlenwasserstoff) müßte diese Spezies instabil sein und es bildet sich bei tieferer Temperatur die Oberfläche, die sich bei einer Ausheiztemperatur über 550°C ausgebildet hat, wieder zurück. Das durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Kohlenwasserstoff gebildete Wasser vergiftet dann die Reaktion. Erneutes Ausheizen desobiert das Wasser und der Kontakt besitzt wieder seine normale Aktivität.

Gegen die Spannungstheorie spricht auch der letzte im

Abschnitt 5.3.3. beschriebene Versuch. Eine bei 800°C ausgeheizte Oberfläche die bei 600°C wieder rehydratisiert wird, sollte das Wasser bevorzugt an den gespannten Stellen wieder adsorbieren, von denen es abgespalten wurde. Dann müßte die Aktivität einer rehydratisierten Oberfläche gleich sein einer nur bei 600°C ausgeheizten Oberfläche. Tatsächlich zeigte der Versuch, daß eine einmal bei 800°C ausgeheizte Oberfläche irreversibel verändert ist. (Ein weiteres Argument gegen die Spannungstheorie wird in diesem Kapitel noch beschrieben.)

Eine nähere Beschreibung der Oberflächenstruktur nur mit Hilfe kinetischer Messungen kann nicht gewonnen werden. Sie dürfte bei diesen amorphen Festkörpern auch mit der Hilfe anderer oberflächenanalytischer Methoden etwa LEED nur schwer zu gewinnen sein.

Da die durch Sauerstoffbehandlung vergiftete Anzahl reaktiver Zentren aber nicht größer sein kann als Sauerstoffatome adsorbiert worden sind, sollte über die Bestimmung der adsorbierten Sauerstoffmenge eine Festlegung der maximalen Zahl an reaktiven Zentren möglich sein.

Der adsorbierte Sauerstoff sollte sich unter milden Bedingungen mit Wasserstoff titrieren lassen, während zusätzlich durch Wasserstoffreduktion gebildete Zentren sich erst bei höherer Arbeitstemperatur bestimmen lassen sollten.

Zur experimentellen Durchführung der Gastitration wurde der Ausgang des Quarzreaktors über eine beheizbare Kupferleitung direkt mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor eines Gaschromatographen F 900 der Firma Perkin Elmer verbunden. Als Ausheiz- und Trägergas

wurde Helium benutzt. Über das Gasprobeneinlaßteil des Reaktors konnten mit Hilfe einer gasdichten Injektionsspritze Sauerstoff bzw. Wasserstoffpulse über den Katalysator geleitet werden. Aus der Zahl und Größe der nicht vom Detektor registrierten Pulse sollte sich dann quantitativ bestimmen lassen, wieviel Sauerstoff bzw. Wasserstoff vom Katalysator durch Adsorption bzw. chemische Reaktion verbraucht wird. Für jeden Versuch wurden 2g Al_2O_3-N eingewogen.

Es wurde zunächst versucht, die nach Ausheizen bei 800°C adsorbierbare Menge Sauerstoff zu bestimmen. Diese muß unter der von der verwendeten Apparatur nachweisbaren Menge von 2µl O_2 liegen. Der Kontakt wurde dann etwa 5min. bei 800°C einem Wasserstoffstrom ausgesetzt. Nach Umschalten auf Helium wurden eine Reihe Sauerstoffpulse verbraucht bis die eingegebenen Pulse vom Detektor angezeigt wurden. Durch Wasserstoffpulse bei 800°C konnte der adsorbierte Sauerstoff wieder entfernt werden. Wurde ein mit Sauerstoff beladener Kontakt mit einem großen Wasserstoffpuls behandelt, so zeigte der WLD einen großen asymmetrischen Peak, der durch Einspritzen von Knallgas und Retentionszeitvergleich als Wasserpeak identifizierbar war. (Der Katalysator wirkt hier wie eine Adsorptionssäule in der Chromatographie.) Umgekehrt konnte durch Einspritzen eines großen Sauerstoffpulses auf einen bei 800°C mit Wasserstoff behandelten Kontakt kein Wasserpeak nachgewiesen werden. Das bedeutet eine Bestätigung der Interpretation der Ergebnisse aus den kinetischen Messungen. Wasserstoff vermag Aluminiumoxid durch Sauerstoffentzug zu reduzieren, wird aber selbst nicht -etwa in der von Mills et al. vorgeschlagenen Form- adsorbiert. Versuche mit CO zeigten, daß auch andere Reduktionsmittel in der Lage sind, Aluminiumoxid zu reduzieren.

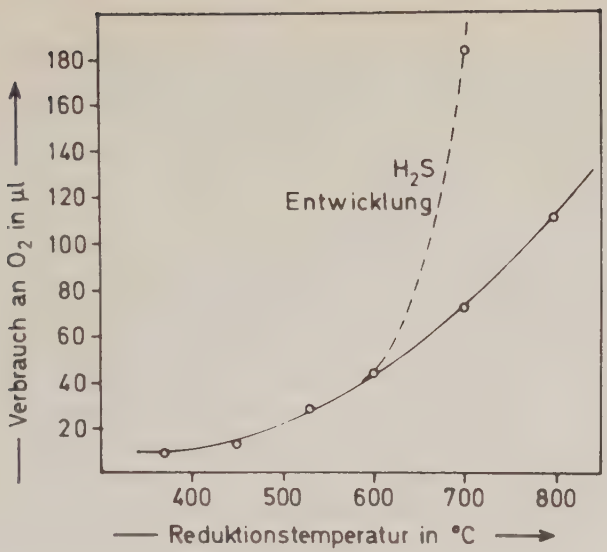


Abbildung 41: Verbrauch an O_2 nach H_2-Reduktion bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 41 zeigt, welche Sauerstoffmenge nötig ist um 2g Aluminiumoxid-N, das bei 800°C in Inertgas ausgeheizt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen beginnend bei 370°C im Wasserstoffstrom reduziert wurde, wieder zu oxidieren. Dabei zeigt die Kurve bei der ersten Bestimmung der Sauerstoffmenge ab 650°C eine größere Steigung als bei der zweiten oder dritten Bestimmung. Eine genaue Analyse ergab, daß Sulfatreste bei diesen Temperaturen zu H_2S reduziert und desorbiert werden. Die Zentren, von denen das H_2S desorbiert wird, nehmen dann Sauerstoff auf, der mit Wasserstoff nicht wieder zu desorbierbarem Wasser reduziert wird. Erst danach läßt sich die Zahl der reversibel reduzierbaren und oxidierbaren Zentren bestimmen. Die Titrationen

lassen sich dann beliebig oft in reproduzierbarer Weise durchführen. Mit dem aus Pseudoböhmit hergestellten γ-Al_2O_3 wurde ein Kontrollversuch durchgeführt. Auf diesem Oxid wird kein H_2S frei, die Titrationen liefern schon beim ersten Mal reproduzierbare Werte.

Bei dem auf Seite 144 geschilderten Versuch zur Rehydratisierung bei 600°C einer bei 800°C ausgeheizten Al_2O_3 Oberfläche zeigt der Kontakt insgesamt die Aktivität der bei 800°C ausgeheizten Oberfläche mit Ausnahme der für einen bei 800°C ausgeheizten Kontakt typischen hohen Isopentenbildung. Das ließ vermuten, daß diese Zentren durch Wasser vergiftet worden sind.

Sollte ein durch Wasserstoff bei 800°C reduzierter Kontakt, der nach Abkühlen auf 600°C rehydratisiert und anschließend oxidiert wird beim Wiederaufheizen auf 800°C in dem Maße wie Wasser desorbiert wird Sauerstoff aufnehmen, so sollte das endgültig die Identität der Spaltzentren zu methylverzweigten Produkten mit den durch Wasserstoffreduktion erzeugten Elektronenmangelzentren beweisen.

Daher wurden in einem weiteren Versuch 2g Al_2O_3-N bei 800°C unter Helium ausgeheizt und im Wasserstoffstrom reduziert. Nach Spülen mit Helium nahm der Kontakt 128µl O_2 auf. Er wurde wieder mit Wasserstoff reduziert und nach Spülen mit Helium auf 600°C gekühlt. Dann wurden zweimal 10ml einer Wasserstoff-Sauerstoffmischung im Verhältnis 3:1 auf den Kontakt gegeben. Nach kurzem Warten wurde mit Sauerstoff titriert. Der Kontakt nahm 25µl O_2 auf. Während der Kontakt nun langsam auf 800°C aufgeheizt wurde, wurden gleichzeitig Sauerstoffpulse konstanter Größe injiziert. Die Sauerstoffpeaks konnten als Aufsetzer auf einem breiten Wasserpeak analysiert werden. Daher konnte jedem Sauer-

stoffpeak auch eindeutig eine desorbierte Wassermenge zugeordnet werden. Die Sauerstoffpeaks waren umso kleiner je größer die vorher desorbierte Wassermenge war. Insgesamt nahm der Kontakt bis er die Temperatur von 800°C erreicht hatte noch etwa 80µl O_2 auf. Dieser Versuch zeigt eindeutig, daß Wasser die durch Wasserstoff erzeugten Elektronenmangelzentren vergiftet, andererseits ist es nicht in der Lage die übrigen reaktiven Zentren zu blockieren oder die Struktur einer bei 600°C ausgeheizten Oberfläche wiederherzustellen.

Abschließend sei die Frage diskutiert wieviel Zentren pro cm^2 durch die Wasserstoffreduktion erzeugt werden und ob diese Zahl vernünftig korreliert mit aus der Literatur bekannten Werten für die Zahl reaktiver Zentren.

Unter der Annahme, daß der Sauerstoff dissoziativ von den reduzierten Zentren adsorbiert wird, berechnet sich die Zahl dieser Zentren zu $3{,}9 \cdot 10^{12}$ pro cm^2, das sind etwa 0,28% der Oberfläche. Diese Zentrenzahl entspricht etwa der von Lunsford, Zingery und Rosynek (93) gefundenen Spinkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} bei der Adsorption von NO an bei 800°C ausgeheiztem Aluminiumoxid, was mit dem etwa gleichen Kurvenverlauf der Spinkonzentration mit der Spaltaktivität darauf schließen läßt, daß es sich dabei wirklich um dieselben Elektronenmangelzentren handelt. Andere Untersuchungen etwa die Bestimmung der H_2-D_2-Austauschzentren (E-sites nach Lunsford et al.) durch CO_2-Vergiftung sollen eine obere Grenze von $3\text{-}8 \cdot 10^{12} cm^{-2}$ haben. Larson und Hall (115) bestimmten die für den CH_4/CD_4-Austausch verantwortliche Zentrenzahl zu $4 \cdot 10^{12^4}$ cm^{-2}, so daß die durch die Wasserstoffreduktion erzeugte Zahl reaktiver Zentren in einer üblichen

Größenordnung liegt und nicht etwa als besonders seltene Fehlstellen anzusehen sind.

5.4. Erstellung eines vollständigen Reaktionsschemas der Reformierreaktion beim Einsatz von n-Hexan

Wie schon im Kapitel 2.2. erwähnt wurde, konnte Höffkes (21) als einer der Ersten durch wechselseitige Vergiftung von Platin- und Oxidkomponente feststellen, in welchem Maße die Katalysatorkomponenten an den einzelnen Reaktionen beteiligt sind.

Da nach der Wasservergiftung des Oxids beim Einsatz von n-Hexan keine mehrfach verzweigten Kohlenwasserstoffe mehr nachweisbar waren, konnte er schließen, daß sich diese nur durch Sekundärreaktionen der Methylpentene auf dem Oxid bilden. Welche der beiden Methylpentene unmittelbar zur Bildung von 3,3-Dimethylbuten-1 bzw. 2,3-Dimethylbutenen führt, geht aus diesen Untersuchungen nicht hervor.

Da jedoch bei Umsetzungen von n-Hexan in einem integralen Reaktor das 2,2-Dimethylbutan erst nach längerer Verweilzeit erschien als das 2,3-Dimethylbutan, schloß Höffkes weiterhin, daß das 3,3-Dimethylbuten-1 wahrscheinlich aus den 2,3-Dimethylbutenen entsteht. Gestützt wurde diese Annahme durch Arbeiten von Pines und Haag (116), die bei Einsatz von 3,3-Dimethylbuten-1 auf Aluminiumoxid folgende Reaktionsfolge gefunden haben:

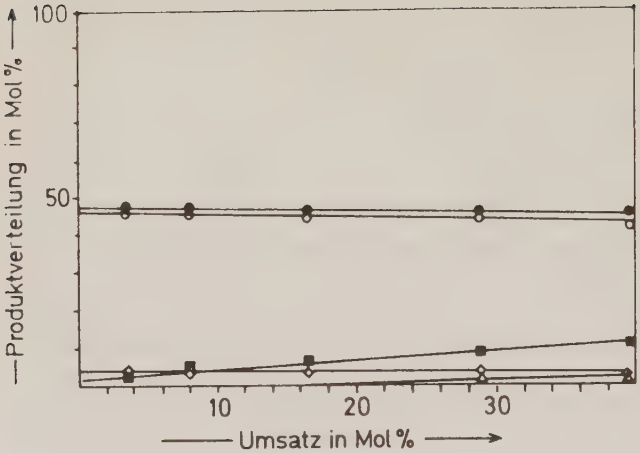
3,3-Dimethylbuten $\rightleftharpoons$ 2,3-Dimethylbuten $\rightleftharpoons$ 2-Methylpenten

$\rightleftharpoons$ 3-Methylpenten $\rightleftharpoons$ Hexen

Durch den Einsatz der fünf strukturisomeren Alkene auf Aluminiumoxid sollte geklärt werden, ob nicht auch die direkte Bildung von 3,3-Dimethylbuten aus den Methylpentenen möglich ist und welche Bedeutung diesen Reaktionswegen zukommt. Die Bestimmung der Primär- und Sekundärprodukte der einzelnen Kohlenwasserstoffe sollte außerdem einen tieferen Einblick in den Isomerisierungsmechanismus gestatten.

Die Umsetzungen wurden unter Standardbedingungen nach Ausheizen des Aluminiumoxids bei 530°C durchgeführt. Der Kohlenwasserstoffpartialdruck betrug bei allen Reaktanden 10Torr. Da nach Arbeiten von Ballivet, Barthomeuf und Trambouze (117) das Deaktivierungsverhalten oxidischer Katalysatoren mit der Strömungsgeschwindigkeit variiert, wurde die Verweilzeit (und damit der Umsatz) über die eingewogene Menge an Katalysator gesteuert. Die Produktanteile der einzelnen C_6-Alkene wurden dann als Funktion des Umsatzes nach 2min. Betriebsdauer des Katalysators aufgetragen. Produkte, für die die Extrapolation auf einen Umsatz von 0% positive Produktanteile ergibt, sind Primärprodukte des eingesetzten Kohlenwasserstoffs. Die Sekundärprodukte schneiden nicht die Produktanteilachse und sind in der Regel auch bei großen Umsätzen nur in geringem Umfang enthalten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abbildungen 42 bis 46 zusammengestellt.

Es läßt sich daraus das folgende Reaktionsschema der C_6-Alkene auf Aluminiumoxid-N ableiten. Auf den Reaktionspfeilen sind die jeweiligen relativen Geschwindigkeiten angegeben, wobei die Reaktion von Hexen-1 zu 3-Methylpentenen gleich eins gesetzt worden ist. Die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten in $\frac{mol}{l \cdot h}$ (MSV) erhält man durch Multiplikation dieser Zahlen mit 2,7.



△ 3,3 - Dimethylbuten -1
■ 2,3 - Dimethylbutene
● 2 - Methylpentene
○ 3 - Methylpentene
▲ n - Hexene
◇ Methylcyclopentan

Abbildung 42: Produktverteilung der n-Hexen-Isomere in Abhängigkeit vom Umsatz bei Einsatz von Hexen-1

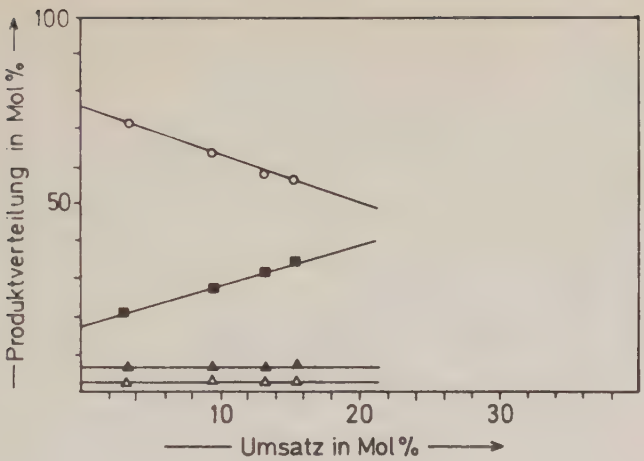


Abbildung 43: Produktverteilung der 2-Methylpenten-Isomere in Abhängigkeit vom Umsatz bei Einsatz von cis-4-Methylpenten-2 (Symbole wie in Abbildung 42)

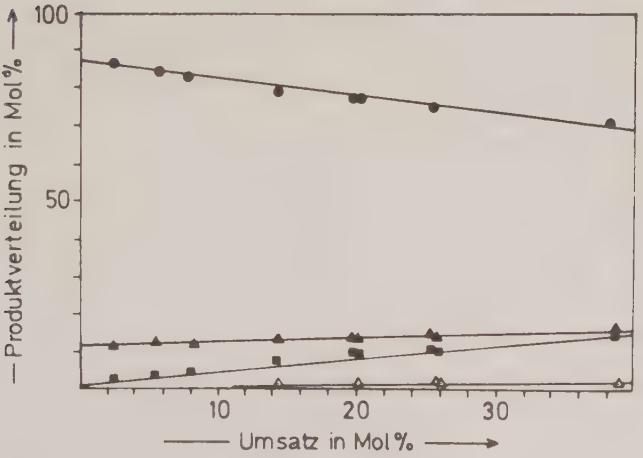


Abbildung 44: Produktverteilung der 3-Methylpenten-Isomere in Abhängigkeit vom Umsatz bei Einsatz von 3-Methylpenten-1

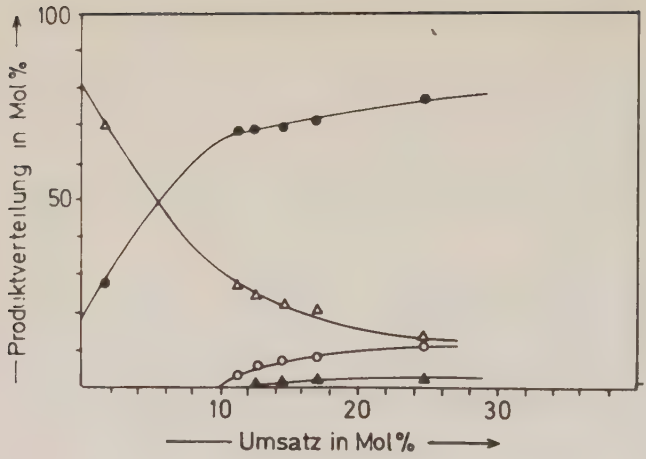


Abbildung 45: Produktverteilung der 2,3-Dimethylbuten-Isomere in Abhängigkeit vom Umsatz bei Einsatz von 2,3-Dimethylbuten-1
(Symbole wie in Abbildung 42)

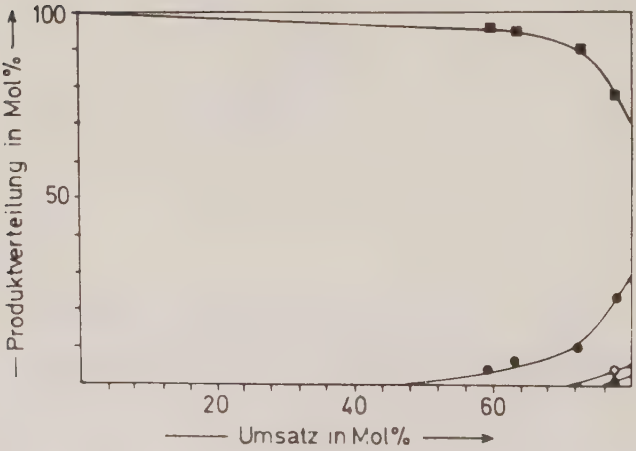
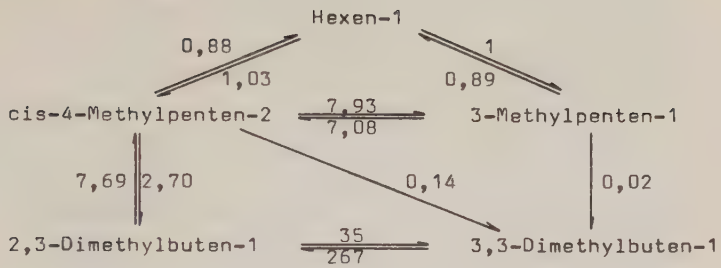


Abbildung 46: Produktverteilung der 3,3-Dimethylbuten-1-Isomere in Abhängigkeit vom Umsatz



Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß das eigentliche Edukt stets die sich auf dem Katalysator einstellende Mischung von Doppelbindungsisomeren ist und daß die einzelnen Doppelbindungsisomeren sich wahrscheinlich bevorzugt zu einem bestimmten doppelbindungsisomeren Skelettisomeren umsetzen werden. Die so erhaltenen Alkene setzen sich dann wieder zu anderen Doppelbindungsisomeren dieser Alkene um. Die für die Abreaktion eines Eduktes angegebene Geschwindigkeitskonstante gilt also stets für das sich einstellende Doppelbindungs- und cis-trans-Isomerengemisch. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einzelner doppelbindungsisomerer Alkene können (bei gleichem Kohlenstoffskelett) stark unterschiedlich sein, ebenso wie die Zusammensetzung der sich einstellenden Alkenmischung wie das Beispiel 2-Methylpenten-1 und cis-4-Methylpenten-2 zeigt (Tabelle 25). Es ist deutlich zu sehen, daß bei Einsatz von 2-Methylpenten-1 die Reaktion wohl im wesentlichen über das stabile tertiäre Carbeniumion verläuft (2-Methylpenten-1 und 2-Methylpenten-2 bilden hier etwa 87% des Eduktes, beim Einsatz von cis-4-Methylpenten-2 nur 42%). Dies' führt offensichtlich zu einer langsameren Strukturisomerisierung insbesondere zu

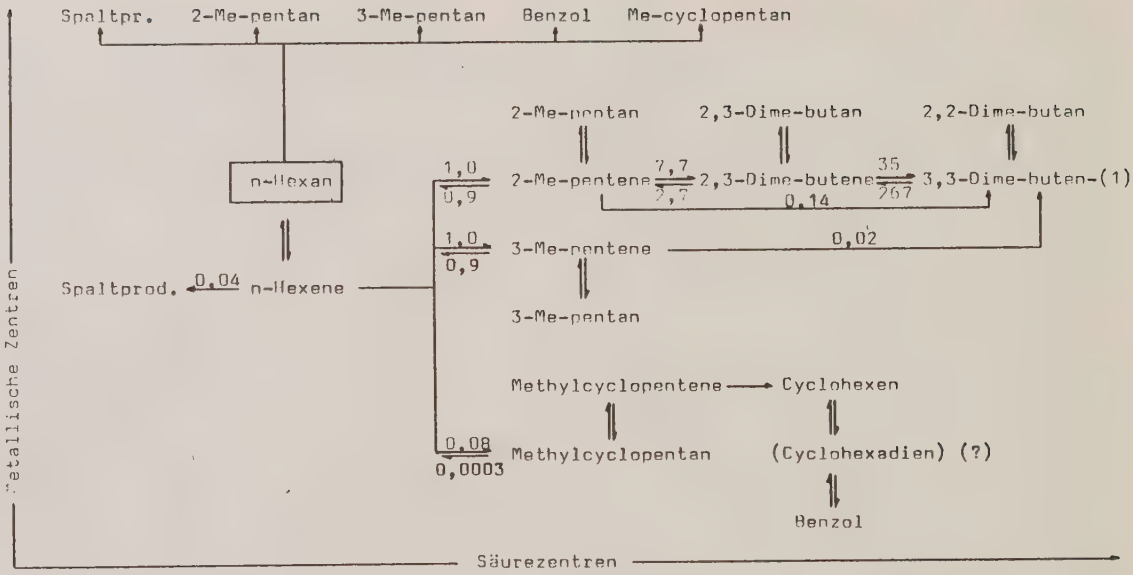
Zusammensetzung der cis-trans-und Doppelbindungsisomerenmischung bei Einsatz von			Gew.%-Umsatz zu Skelettisomeren beim Einsatz von		
Edukte / Produkte	cis 4-Methyl-penten-2	2-Methyl-penten-1	Edukte / Produkte	cis 4-Methyl-penten-2	2-Methyl-penten-1
4-Methyl-penten-1	8,68	2,40	3,3-Dimethyl-buten-1	0,52	0,16
cis-4-Methyl-penten-2	14,99	4,14	2,3-Dimethyl-butene	8,83	2,89
trans-4-Methyl-penten-2	34,02	6,43	3-Methyl-pentene	10,33	9,88
2-Methyl-penten-1	13,35	29,10	Hexene	1,64	1,94
2-Methyl-penten-2	28,96	57,93			

Tab.25: Zusammensetzung des reagierenden Alkengemisches beim Einsatz zweier Methylpentene und Umsatz zu strukturisomeren Alkenen bei Einsatz von 50 mg Katalysator

3,3-Dimethylbuten-1 und den 2,3-Dimethylbutenen. Da die verwendete Glaskapillare nicht alle doppelbindungs- und strukturisomeren Alkene auftrennt, können die Angaben für die eingesetzte Doppelbindungsisomerenmischung Fehler bis zu 5% relativ aufweisen.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die bei der Umsetzung eines doppelbindungsisomeren Alkens erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nicht auf ein anderes doppelbindungsisomeres Alken gleicher Skelettstruktur übertragen werden können. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung bei der Reformierreaktion müßten also alle doppelbindungsisomeren Alkene gleicher Skelettstruktur eingesetzt werden. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante einer Skelettisomerisierung ergibt sich dann aus den Einzelgeschwindigkeitskonstanten nach Gewichtung der thermodynamischen Mengen aller Doppelbindungs- und cis-trans-Isomerer des betrachteten Alkens, das die Skelettisomerisierung eingeht.

Die bisherigen Vorstellungen über den Reaktionsablauf auf Platin-Aluminiumoxidkatalysatoren beim Einsatz von n-Hexan, können nach den geschilderten Untersuchungen dahingehend erweitert werden, daß sich aus den 2-Methylpentenen sowohl die 2,3-Dimethylbutene als auch 3,3-Dimethylbuten-1 bilden, während sich aus den 3-Methylpentenen nur das 3,3-Dimethylbuten-1 bildet. Die gemessenen relativen Geschwindigkeitskonstanten gestatten eine Abschätzung der Bedeutung der einzelnen Reaktionswege. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit der 2-Methylpentene zu den 2,3-Dimethylbutenen etwa um den Faktor 100 größer als die Geschwindigkeit des 3-Methylpentens zum 3,3-Dimethylbuten-1, was erklärt, warum das 2,2-Dimethylbutan beim bifunktionellen Mechanismus erst bei größeren

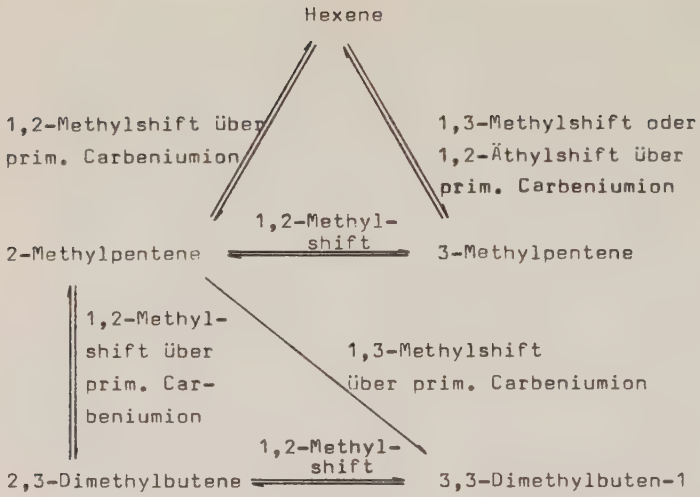


Reaktionsschema für die Umsetzung von n-Hexan an einem bifunktionellen Pt-Al_2O_3-Katalysator

Umsatzgraden in verstärktem Maße auftritt. Die sehr schnelle Reaktion des 3,3-Dimethylbuten-1 zu den 2,3-Dimethylbutenen wird auf einem bifunktionellen Kontakt durch Aufhydrieren des 3,3-Dimethylbuten-1 unterbunden. Nur so ist die Anreicherung des 2,2-Dimethylbutans bei höheren Umsatzgraden zu erklären. Die Geschwindigkeiten der Hexen-Reaktion zu Spaltprodukten und Methylcyclopentan relativ zur Isomerisierung hängt wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben außer von der Reaktionstemperatur stark von der chemischen Modifizierung (etwa durch Halogenieren) oder der physikalischen Vorbehandlung (z.B. Calcinierungs- und Ausheiztemperatur) ab. Daher sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen eingeklammert. Über die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen auf der Platin- bzw. Oxidkomponente ist im Abschnitt 5.1. schon berichtet worden und wird im Kapitel 5.6. noch ausführlich berichtet werden.

Eine genauere Betrachtung des Reaktionsschemas der Olefine auf Seite 165 zeigt, daß eine ganze Reihe von Reaktionen nicht durch einen einfachen 1,2-Methylshiftmechanismus erklärbar sind, wie er etwa von Pines und Haag vorgeschlagen wurde (116).

Zur Erklärung der ablaufenden Reaktionen über klassische Carbeniumionen müssten 1,3-Methylshift und Äthylshiftmechanismen herangezogen werden die zu einem großen Teil über energetisch ungünstige primäre Carbeniumionen ablaufen müssten. In dem nachfolgenden Schema ist eine Übersicht gegeben. Die jeweilige Lage der Doppelbindung ist bei dieser Betrachtung ohne Belang, da alle möglichen Carbeniumionen zugelassen werden



Aber auch bei Berücksichtung dieser Möglichkeiten wäre die Reaktion von 3-Methylpenten zu 3,3-Dimethylbuten-1 nicht möglich. Es ist auch nicht einsichtig warum Reaktionen, die nach gleichem Mechanismus ablaufen sollen um eine Größenordnung unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen (2,3-Dimethylbuten ⟶ 2-Methylpenten ⟶ Hexen).

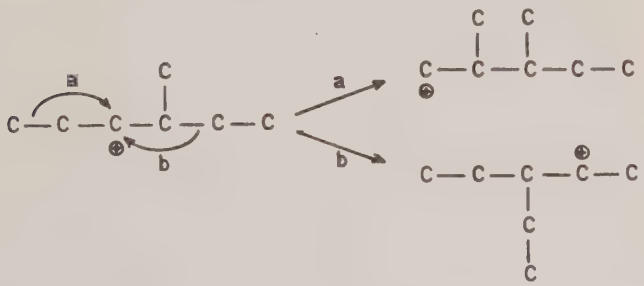
Einige einfache Überlegungen zeigen zudem, daß der 1,3-Methylshift und Äthylshiftmechanismus im klassischen Sinne keine Rolle spielen.

Die Bildung der 3-Methylpentene aus Hexen sollte über einen 1,3-Methylshift (oder 1,2-Äthylshift) ablaufen.

Derselbe Mechanismus angewandt auf das 3-Methylpentenkation würde 2,3-Dimethylbuten als Primärprodukt liefern:

Diese Reaktion ist aber nicht beobachtbar, so daß der 1,3-Methylshift als möglicher Mechanismus ausscheidet.

Die Bildung der Äthylpentene durch einen Äthylshift aus 3-Methylhexen sollte, da nur sekundäre Carbeniumionen beteiligt sind, schneller verlaufen als die Bildung von 2,3-Dimethylpentenen, die über ein primäres Carbeniumion verläuft. Das Experiment zeigt jedoch, daß die 2,3-Dimethylpentene doppelt so schnell gebildet werden wie die Äthylpentene.



Nach diesen Überlegungen ist nicht einsichtig, daß sich 2-Methylpentene und 3-Methylpentene mit gleicher Geschwindigkeit aus Hexen bilden.

Da eine Erklärung aller Reaktionswege und Reaktionsgeschwindigkeiten über klassische Carbeniumionen nicht möglich ist, sollte überprüft werden ob sog. nichtklassische Carbeniumionen (118) z.B. protonierte Cyclopropanringe an den Isomerisierungsreaktionen auf Al_2O_3 beteiligt sind. Einen Hinweis auf die Beteiligung nichtklassischer Ionen ist die Primärproduktbildung von 3,3-Dimethylbuten-1 aus den 2- und 3-Methylpentenen. Als Testreaktion für den Nachweis nichtklassischer Carbeniumionen wurde die Umsetzung von 2,3,3-Trimethylbuten-1 gewählt, das sich bei einem klassischen 1,2-Methylshiftmechanismus entweder selbst zurückbildet oder bei Beteiligung des primären Carbeniumions 2,2-Dimethylpenten bilden sollte, während die Reaktion über ein nichtklassisches Ion 2,4-Dimethylpenten liefert. (Ein 1,3-Methylshift zum primären Carbeniumion ergibt 2,3-Dimethylpenten. Diese Reaktion sollte aber nach den vorherigen Ausführungen nicht stattfinden.) Die Auftragung der Produktanteile in Abhängigkeit vom Umsatzgrad in Abbildung 47 zeigt, daß praktisch nur 2,4-Dimethylpenten als Primärprodukt gebildet wird, während die Bildung von 2,2-Dimethylpenten unabhängig vom Umsatzgrad auf einem konstant niedrigen Produktanteil von 0,69% bleibt. Alle anderen Isomere, insbesondere auch die 2,3-Dimethylpentene (1,3 shift s.o.), sind Sekundärprodukte aus den 2,4-Dimethylpentenen. Der klassische 1,2-Methylshift ist hier also nur eine unbedeutende Parallelreaktion zum nichtklassischen Mechanismus. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen zeigten, daß sich beide Mechanismen auch in ihrer Aktivierungsenergie unterscheiden. Die "klassische Reaktion" zum 2,2-Dimethylpenten benötigt 75kJ/mol, die "nichtklassische" zum 2,4-Dimethylpenten benötigt 46kJ/mol.

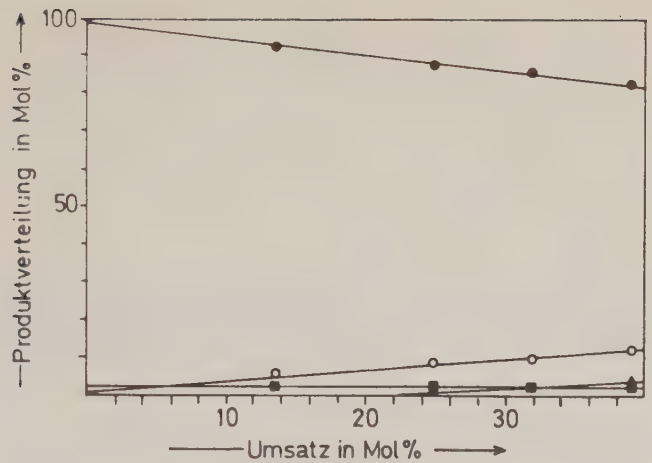
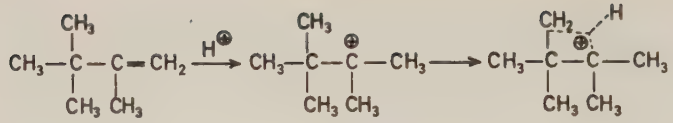
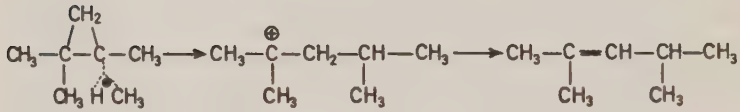


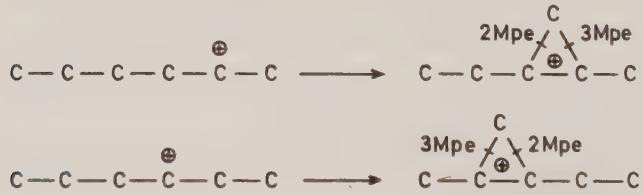
Abbildung 47: Produktverteilung der 2,3,3-Trimethylbuten-1-Isomere in Abhängigkeit vom Umsatz

Der nichtklassische Mechanismus verläuft nach dem Konzept der σ-Basizität von Olah. Danach greift das primär gebildete Carbeniumion eine C-H (bzw. C-C) σ-Bindung an und bildet zunächst die kantenprotonierte Form eines Cyclopropylkations, das sich in eine der möglichen eckenprotonierten Formen umwandeln kann. Der Bindungsbruch im Dreiring erfolgt dann unter Bildung des energieärmsten offenkettigen Carbeniumions. Diese Reaktionsfolge ist schematisch am Beispiel der Umsetzung des 2,3,3-Trimethylbuten-1 dargestellt.





Dieser Dreiringmechanismus erklärt zwanglos alle möglichen Reaktionswege und Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung der C_6-Alkene. So z.B. die etwa gleiche Reaktionsgeschwindigkeit von Hexen-1 zu 2-Methylpentenen und 3-Methylpentenen, da sich diese bei Öffnung des Dreirings etwa statistisch bilden, sowie die Unabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit des Hexens zu 2- und 3-Methylpentenen von der Lage der Doppelbindung (119).



Ist jedoch ein direkter 1,2-Methylshift ohne intermediäre Bildung eines primären Carbeniumions möglich, so läuft diese Reaktion parallel zum Dreiringmechanismus wie ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit des 3-Methylpentens zeigt. Bei alleiniger Wirksamkeit

des Dreiringmechanismus sollten sich 2-Methylpentene und Hexene etwa im Verhältnis 1:1 bilden

Tatsächlich werden sie im Verhältnis von etwa 5:1 gebildet. Über den jeweiligen Anteil des klassischen bzw. nichtklassischen Mechanismus kann -wenn beide Reaktionswege möglich sind- mit den vorhandenen Methoden keine exakte Aussage gemacht werden. Dazu könnten z.B. ^{13}C dotierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, die nach erfolgter Reaktion massenspektroskopisch untersucht werden. Das veränderte Produktverhältnis von 2-Methylpentenen zu 3-Methylpentenen bei der Umsetzung von Hexen-1 auf protonenaktiven Kontakten (von 1,00 auf 1,22) könnte darauf hinweisen, daß beide Mechanismen je nach Acidität unterschiedlich stark an der Reaktion beteiligt sind. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Bildung von Äthylpenten aus 3-Methylhexen kein Nachweis für einen Äthylshift darstellt, da auch diese Reaktion über einen protonierten Dreiring ablaufen kann.

5.5. Hinweise auf eine Aktivitätsverteilung der reaktiven Zentren auf Aluminiumoxid

Wenn auf Aluminiumoxid zwei Isomerisierungsmechanismen existieren, so sollten die daran beteiligten Zentren

sich entweder qualitativ unterscheiden oder zumindest unterschiedliche Energien besitzen, d.h. unterschiedlich aktiv sein. Beim Vorhandensein nur zweier Zentrenarten gilt nach DeRosset et al. (121) folgende Langmuirisotherme

$$m_{ad} = m_{\infty} \cdot \left[\frac{a_1 \cdot \theta_1}{1 + a_1 p} + \frac{a_2 \cdot \theta_2}{1 + a_2 p} \right] p$$

m_{ad} = beim Druck p adsorbierte Menge

m_{∞} = maximal mögliche Belegung bei Beanspruchung aller Zentren

θ_1 = besetzter Anteil der Gesamtzentrenzahl für die Zentrensorte 1

θ_2 = besetzter Anteil der Gesamtzentrenzahl für die Zentrensorte 2

a_1 = Energieparameter = $A_1 \cdot \exp(-\Delta H_1/RT)$ für die Zentrensorte 1

ΔH_1 = Adsorptionsenthalpie für die Zentrensorte 1

A_1 = Frequenzfaktor für die Zentrensorte 1

a_2 = Energieparameter = $A_2 \cdot \exp(-\Delta H_2/RT)$ für die Zentrensorte 2

ΔH_2 = Adsorptionsenthalpie für die Zentrensorte 2

A_2 = Frequenzfaktor für die Zentrensorte 2

p = Gleichgewichtspartialdruck

Unter der Annahme, daß eine Isomerisierungsreaktion die eine höhere Aktivierungsenergie benötigt, bevorzugt auf energiereicheren aktiveren Zentren abläuft, auf denen eine höhere Adsorptionsenthalpie frei wird, sollte nach der angeführten Formel eine unterschied-

liche Abhängigkeit verschiedener Isomerisierungsreaktionen vom Partialdruck erwartet werden, da selbst kleine Unterschiede in den Adsorptionsenthalpien große Unterschiede in den Energieparametern a_1 und a_2 hervorrufen, vorausgesetzt die Frequenzfaktoren A_1 und A_2 sind nicht allzu verschieden. Bei kleineren Partialdrucken sollten die Reaktionen überwiegen, die auf den Zentren ablaufen, auf denen eine hohe Adsorptionsenthalpie frei wird. Bei steigenden Partialdrucken sollten die Reaktionen stärker zunehmen, die auf den Zentren ablaufen, die eine geringere Adsorptionsenthalpie aufweisen. Aufgrund dieser Überlegungen wurden die Umsetzungen der C_6-Alkene auf Aluminiumoxid bei verschiedenen Partialdrucken aber konstanter Katalysatormenge durchgeführt.

Exemplarisch sind in Abbildung 48 die Ergebnisse beim Einsatz des cis-4-Methylpenten-2 wiedergegeben. Wie schon mehrfach erwähnt, eignet sich diese Verbindung besonders gut zur Untersuchung der Isomerisierungsreaktion, da alle anderen C_6-Alkene Primärprodukte dieser Verbindung sind und da für die Hexenbildung eine höhere Aktivierungsenergie gefunden wurde (5.3.2.) als für die Bildung der anderen Skelettisomere, sollten sich hier am ehesten -wenn vorhanden- selektive Einflüsse auf die Produktbildung feststellen lassen.

Es ist in Abbildung 48 deutlich zu sehen, daß die 3-Methylpentenbildung nahezu linear mit dem Partialdruck zunimmt, während die Kurven für die anderen Isomerisierungsprodukte bei kleineren Partialdrucken eine sehr große Steigung aufweisen, die mit wachsendem Partialdruck geringer wird. Die Produktverhältnisse von 3-Methylpentenen zu den übrigen C_6-Alkenen wachsen also mit steigendem Kohlenwasserstoffpartialdruck. Das müßte bedeuten, daß die Reaktionen zu Hexen,

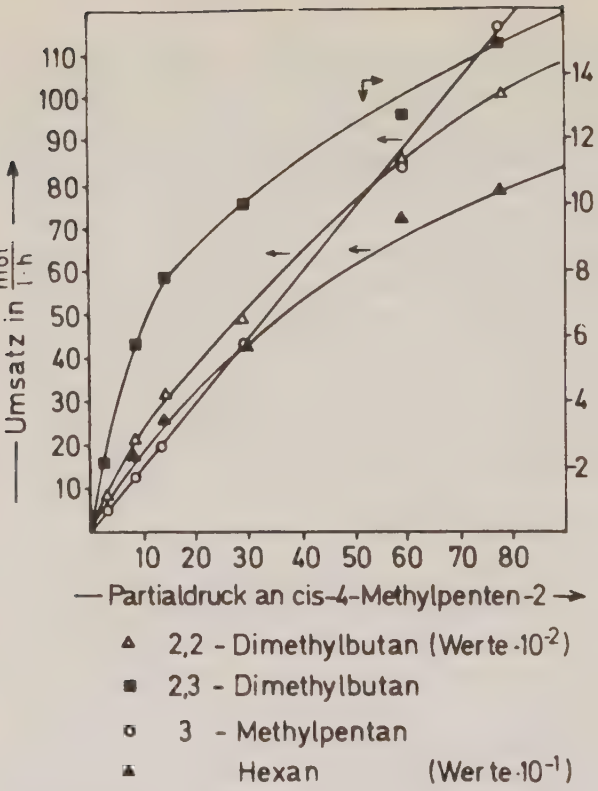


Abbildung 48: Isomerisierung von cis-4-Methylpenten-2 bei steigendem Partialdruck (Die Analyse der Alkene erfolgte nach deren Aufhydrierung zu den Alkanen)

2,3-Dimethylbuten und 3,3-Dimethylbuten-1 auf Zentren ablaufen, die gegenüber cis-4-Methylpenten-2 eine höhere Adsorptionsenthalpie aufweisen (und somit wahrscheinlich aktivere Zentren darstellen). Das sind aber genau die Reaktionen, die über einen protonierten Dreiring ablaufen sollten. Beim Einsatz von Hexen-1 als Reaktand wurde für die Bildung der 2-Methylpentene

und 3-Methylpentene derselbe Kurvenverlauf erhalten wie beim Einsatz von cis-4-Methylpenten-2 für die Hexenbildung. (Ein Ergbnis, daß man nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erwarten sollte.) Es ergibt sich dabei -wie auch von Höffkes (21) gefunden- kein selektiver Einfluß auf die 2-Methyl- bzw. 3-Methylpentenbildung. Ein weiterer Hinweis, daß keine der beiden Reaktionen über einen klassischen Methylshift abläuft.

Das nichtlineare Verhalten der Reaktivität des Hexen-1 in Abhängigkeit vom Partialdruck kann mit einer Energieverteilung der reaktiven Zentren erklärt werden. Bei sehr kleinen Partialdrucken finden die Reaktionen dann bevorzugt an sehr energiereichen Zentren statt, während bei wachsendem Partialdruck immer mehr energieärmere Zentren an der Reaktion teilnehmen. In Abbildung 49 ist der Umsatz zu 2-Methylpentenen beim Einsatz von Hexen-1 in Abhängigkeit vom Partialdruck bei verschiedenen Temperaturen (und unterschiedlichen Katalysatormengen) aufgetragen. Aus dem Vergleich der Reaktivitäten bei sehr niedrigen und sehr hohen Partialdrucken konnte die Differenz der scheinbaren Aktivierungsenergien (das ist gleich der Differenz der Adsorptionsenthalpien)zu 6-8kJ/mol abgeschätzt werden. Ein analoger Versuch auf einem Siliziumaluminiumoxidkontakt (40% Al_2O_3) ergab keinerlei Abhängigkeit der relativen Reaktivität vom Partialdruck, das bedeutet, daß die hier vorhandenen reaktiven Zentren etwa gleiche Energien haben müssen. Da die relative Reaktivität des Aluminiumoxids bei kleiner werdendem Partialdruck ansteigt, lag die Vermutung nahe, daß der auf dem Oxid reagierende Anteil bei einem bifunktionellen Kontakt mit fallendem Hexanpartialdruck zunimmt. Vergiftungsversuche an einem Platin-Aluminiumoxidkontakt mit 0,3%Pt bei einem Hexanpartialdruck von 64 und 6,4Torr zeigten, daß genau

das Gegenteil der Fall ist. Der auf das Oxid entfallende Produktanteil der Isomerisierung fiel beim Absenken des Partialdruckes von 25% auf 8%.

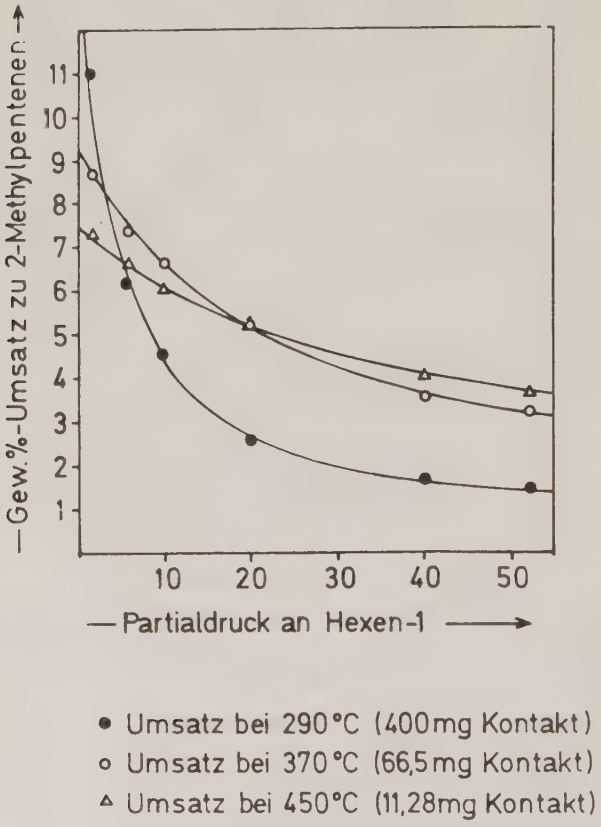


Abbildung 49: Abhängigkeit des relativen Umsatzes von n-Hexen-1 bei steigendem Partialdruck

Es interessierte nun die Frage ob verschiedene Kohlenwasserstoffe unterschiedlich stark insbesondere an die sehr aktiven Zentren adsorbiert werden. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Umsetzungen mit Kohlenwasserstoffmischungen durchgeführt die einen Gesamtpartialdruck von 40Torr aufwiesen. Es zeigte sich, daß sich die Gesamtumsetzung additiv aus den Umsetzungen der Einzelkomponenten -entsprechend ihren Konzentrationen- zusammensetzte.

Es existieren demnach keine meßbar großen Unterschiede in den Adsorptionsenthalpien der Kohlenwasserstoffe auf den reaktiven Zentren noch Restriktionen bezüglich der Zugänglichkeit z.B. für stärker verzweigte Kohlenwasserstoffe an die reaktiven Zentren. Auch bei der Zumischung von Benzol verändert sich die Reaktivität des Katalysators für die Umsetzung von Hexen-1 nicht. Das bedeutet für die Reformierreaktion am bifunktionellen Katalysator, daß die Reaktivität der Oxidkomponente bei Bedeckungsgraden < 1 unabhängig von der Zusammensetzung des auf dem Platin gebildeten Kohlenwasserstoffgemisch ist, also auch unabhängig vom gebildeten Aromatenanteil.

Ob beim bifunktionellen Mechanismus ein Einfluß des auf dem Oxid gebildeten Produktgemisches auf die Platinaktivität existiert, wurde nicht untersucht. Denkbar wäre, daß ein Oxid mit großer Cyclisieraktivität, die eine gesteigerte Aromatenbildung auf dem Platin hervorruft, die Reaktivität des Platins für Isomerisierung und Spaltung herabsetzt, da die Aromaten und insbesondere teilhydrierte Spezies auf der Platinoberfläche nach Arbeiten von Baumgarten und Weinstrauch (121) relativ stabil sind.

5.6. Untersuchungen zum wechselseitigen Einfluß von Platin- und Oxidkomponente

Die Untersuchungen zur Umsetzung von Hexen-1 auf verschiedenen Oxiden zeigten große Reaktivitätsunterschiede zwischen reinem und durch Einbau von Halogenen, Siliziumdioxid und Bortrioxid modifizierten Aluminiumoxiden (5.3.1.). Es sollte nun untersucht werden, ob diese Reaktivitätsunterschiede auch nach Platinbelegung bei der Reformierreaktion erhalten bleiben. Dazu wurden zunächst folgende Oxide nach der Imprägniermethode mit $H_2[PtCl_6]$ mit 0,3Gew.%Pt belegt:

1. 20% B_2O_3/Al_2O_3 (212 m^2/g)
2. 70% SiO_2/Al_2O_3 (312 m^2/g)
3. 1% F/Al_2O_3 (94 m^2/g)

Diese Oxide zeigen je m^2 etwa die 10, 7 bzw. 40 fache und je g die 22, 23 bzw 40 fache Isomerisierungsgeschwindigkeit wie das Al_2O_3-N.

Unter der Annahme, daß bei der bifunktionellen Katalyse auf einem Platin-Oxidkontakt sich die Gesamtaktivität als Summe der Einzelaktivitäten ergibt, sollte sich beim Einsatz gleicher Katalysatormengen des platinbelegten Siliziumaluminiumoxids und Boraluminiumoxids eine etwa gleiche Gesamtaktivität ergeben bei etwa gleichem Isomerisierungsanteil auf dem Platin und auf dem Oxid. Dagegen sollte die Isomerisierungsaktivität eines platinbelegten fluorierten Aluminiumoxids etwa um den Faktor 40 größer sein als die eines platinbelegten nur säuregewaschenen Aluminiumoxids, wobei sich der Anteil der auf dem Oxid

gebildeten Isomerisierungsprodukte stark vergrößern sollte. In beiden Fällen ist das experimentelle Ergebnis anders als erwartet. Zwar besitzen das platinbelegte Siliziumaluminiumoxid und Boraluminiumoxid etwa dieselbe Gesamtaktivität, die Kontakte unterscheiden sich jedoch stark in dem auf dem Oxid bzw. Platin durch Thiophenvergiftung ermittelten Anteil der Isomerisierungsprodukte (Tabelle 29 und 30). Dagegen liegt der auf dem Oxid erwartete Isomerisierungsanteil bei dem platinbelegten fluorierten Kontakt im Erwartungsbereich, der Kontakt hat aber insgesamt keine größere Gesamtaktivität als ein Kontakt mit 0,3%Pt auf Al_2O_3-N. (Tabelle 28, 18 und Dissertation Höffkes (21)). Bemerkenswert ist auch, daß ein Kontakt mit 0,3% Platin auf inaktivem Aluminiumoxid dieselbe Gesamtaktivität hat wie ein Kontakt auf säuregewaschenem bzw. fluoriertem Aluminiumoxid.

Die Lösung dieses Problems wurde in Teilschritten vorgenommen:

1. Bestimmung der wirksamen Platinflächen auf den verschiedenen Kontakten

2. Bestimmung der auf den platinierten Oxiden effektiv vorhandenen Reaktivitätsunterschiede:
   a) durch selektive Vergiftung der Platinkomponente
   b) durch Reaktion von Hexen-1 auf diesen Kontakten in Helium

Die Bestimmung der Platindispersion wurde nach einer von Freel (90,91) beschriebenen Methode durchgeführt. Ein Mikroreaktor der bis zu 2g Katalysator aufnehmen konnte, wurde über Metallkapillarrohre in einen Gaschromatographen F 900 der Firma Perkin Elmer einge-

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans					auf das Oxid entfallender Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Zeitpunkt der Probennahme nach Thiopheneingabe				
		8,5'	14'	20'	27'	
1. Methan	,01	0	0	0	,01	
2. Äthan	,04	0	,01	,01	,02	
3. Propan	,30	,07	,16	,18	,19	
4. Isobutan	0	0	0	0	0	
5. Butan	,11	,01	,03	,04	,05	
6. Isopentan	,02	0	0	0	0	
7. Pehtan	,08	,02	,02	,03	,03	
8. 2,2-DMB	,51	,59	,56	,55	,52	
9. Cyclopentan	0	0	0	0	0	
10. 2,3-DMB	1,62	1,67	1,66	1,60	1,57	
11. 2-Methylpentan	15,82	15,65	15,87	16,05	15,81	101,4
12. 3-Methylpentan	11,07	10,74	11,00	11,14	11,01	100,6
13. Hexen-(3)	,06	,09	,09	,09	,09	
14. Hexan	68,36	70,98	70,18	69,65	70,20	
15. Me-C'pentan	1,33	,14	,30	,45	,55	
16. Benzol	,65	,04	,12	,21	,25	
17. Me-C'penten-(1)	,02					
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,43	1,45	1,44	1,44	1,41	

Tabelle 28: Vergiftung der metallischen Komponente bei einem fluorierten Al_2O_3 mit 0,3% Pt

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans								auf das Oxid entfallender Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Zeitpunkt der Probennahme nach Thiopheneingabe							
		8,5	15	21	28	34	40	48	
1. Methan	,25	0	0	0	,01	,01	,01	,01	
2. Äthan	,60	0	0	,01	,02	,03	,03	,04	
3. Propan	1,08	,04	,08	,15	,18	,23	,26	,30	
4. Isobutan	,03	0	0	0	0	0	0	0	
5. Butan	1,10	,02	,03	,05	,07	,08	,09	,11	
6. Isopentan	,15	0	0	0	0	0	0	0	
7. Pentan	1,92	,03	,03	,04	,05	,07	,07	,09	
8. 2,2-DMB	,06	,03	,03	,03	,03	,04	,04	,04	
9. Cyclopentan	,27	0	0	0	0	0	0	0	
10. 2,3-DMB	,20	,09	,08	,09	,10	,10	,10	,10	
11. 2-Methylpentan	7,92	2,85	3,33	3,71	3,91	4,00	4,15	4,30	46,8
12. 3-Methylpentan	5,75	2,33	2,73	3,02	3,05	3,17	3,27	3,32	52,5
13. Hexen-(3)	,06	,11	,11	,11	,11	,11	,11	,11	
14. Hexan	71,25	94,50	93,49	92,37	92,06	91,69	91,29	90,86	
15. Me-Cpentan	5,07	,05	,12	,22	,33	,43	,53	,64	4,4
16. Benzol	3,25	0	0	0	,02	,04	,05	,07	
17. Me-C'penten-(1)	,04	0	0	0	0	0	0	0	
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,38	1,22	1,22	1,23	1,28	1,26	1,27	1,29	

Tabelle 29: Vergiftung der metallischen Komponente bei einem Katalysator 20% B_2O_3/Al_2O_3 0,3% Pt

Substanz/ Verhältnis 2-Methylpentan/ 3-Methylpentan	Umsatz aus Hexan zu jeweiligem Produkt, bezogen auf 100 Mole eingesetzten Hexans							auf das Oxid entfallender Produktanteil in %
	unvergifteter Kontakt	Zeitpunkt der Probennahme nach Thiopheneingabe						
		8,5	15	21	27	34	40	
1. Methan	,15	0	0	0	,01	,01	,01	
2. Äthan	,31	,01	,02	,02	,03	,03	,03	
3. Propan	1,17	,13	,20	,24	,28	,30	,25	
4. Isobutan	,06	0	0	0	0	0	0	
5. Butan	,66	,03	,06	,08	,10	,11	,11	
6. Pentan	,18	0	0	0	,01	,01	,01	
7. Pentan	,74	,04	,03	,03	,04	,04	,04	
8. 2,2-DMB	,62	,49	,56	,62	,66	,64	,60	
9. Cyclopentan	,09	0	0	0	0	0	0	
10. 2,3-DMB	,71	,74	,76	,86	,87	,83	,80	
11. 2-Methylpentan	13,16	11,78	12,65	13,11	13,47	13,29	13,10	102,4
12. 3-Methylpentan	9,30	8,45	9,22	9,44	9,93	9,60	9,68	106,8
13. Hexen-(3)	,06	,07	,08	,08	,08	,08	,08	
14. Hexan	66,44	78,14	76,16	74,85	73,63	74,04	74,18	
15. Me-C'pentan	3,25	,12	,26	,42	,55	,64	,69	8
16. Benzol	3,10	0	0	,25	,34	,38	,42	
17. Me-C'penten-(1)	,03	0	0	0	0	0	0	
Verhältnis 2-MP/3-MP	1,42	1,39	1,37	1,39	1,36	1,38	1,35	

Tabelle 30: Vergiftung der metallischen Komponente bei einem Katalysator 30% Al_2O_3/SiO_2 0,3% Pt

baut.

Da der Ofen des Gaschromatographen nur für Temperaturen bis 400°C ausgelegt ist, wurde der Reaktor mit einem kleinen Röhrenofen der Firma Heraeus beheizt, mit dem Temperaturen bis 1200°C erreichbar sind. Als Trägergase konnten wahlweise Stickstoff, Helium oder Wasserstoff benutzt werden, die durch BTS-Katalysator und tiefgekühltem Molekularsieb von Sauerstoff und Wasser befreit wurden. Der Katalysator wurde wie vor den kinetischen Messungen eine Stunde bei 530°C mit Wasserstoff reduziert, dann wurde die Wasserstoffzufuhr unterbrochen und unter etwa 20ml/min Stickstoffströmung der Kontakt mit Hilfe des Ventilators des Gaschromatographen auf Raumtemperatur gekühlt.

Es wurden nun über den Injektor mit einer gasdichten Spritze so große Wasserstoffpulse auf den Kontakt gegeben (20µl), daß etwa die ersten 6 Pulse vollständig vom Katalysator chemisorbiert wurden. Die darauffolgenden drei Pulse wurden noch teilweise chemisorbiert, danach hatten sie eine konstante Größe. Der auf dem Platin gebundene Wasserstoff läßt sich durch Zugabe von Sauerstoffpulsen zu Wasser umsetzen. Weiterer Sauerstoff chemisorbiert sich dann ebenfalls auf dem Platin und kann seinerseits wieder durch Wasserstoffzugabe wegtitriert werden. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß mit einer Probe mehrere Bestimmungen schnell hintereinander ausgeführt werden können, um so den statistischen Fehler bei der "Titration" möglichst klein zu halten. Da für die Titrationen folgende Gleichungen gelten

$$\frac{2x+y}{2}\ H_2 + x\ O_{ad} \longrightarrow y\ H_{ad} + x\ H_2O$$

$$\frac{2x+y}{4}\ O_2 + y\ H_{ad} \longrightarrow x\ O_{ad} + \frac{y}{2}\ H_2O$$

muß bei der quantitativen Auswertung berücksichtigt werden, daß die titrierte H_2-Menge doppelt so groß wie die zur Titration benötigte O_2-Menge ist und daß bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Pt:H=1 bei der ersten Wasserstofftitration nur 1/3 der üblichen Menge benötigt wird. Mit der Problematik der Stöchiometrie der je Platinatom adsorbierten Wasserstoffatome hat sich eine Reihe von Autoren auseinandergesetzt (122, 123, 124, 125). Für die hier angegebenen Dispersionsgrade wurde ein Pt:H-Verhältnis von 1:1 angenommen. Ein Vergleich des Platinflächen-Verhältnis des 20% B_2O_3-Al_2O_3-Katalysators und des 70%-igen SiO_2-Al_2O_3-Katalysators von 1,50 mit dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Methylcyclopentan -das nur auf Pt gebildet wird- auf diesen Katalysatoren von 1,56 zeigt, daß die Flächenverhältnisse der Katalysatoren untereinander richtig wiedergegeben werden. Die Ergebnisse der Platinoberflächenbestimmungen sind in Tabelle 26 zusammengefaßt:

Katalysator	Trocknen	Calcinieren	$\frac{Pt_o}{Pt_{ges}}$
0,3%Pt auf Al_2O_3-inaktiv	8h 120°	3h 400°	0,38
0,3%Pt auf Al_2O_3-N	8h 120°		0,42
0,3%Pt auf Al_2O_3-N	8h 120°	3h 400°	0,38
0,3%Pt auf Al_2O_3-0,58%Cl	8h 120°		0,26
0,3%Pt auf Al_2O_3-0,58%Cl	8h 120°	3h 400°	0,42
0,3%Pt auf Al_2O_3-0,58%Cl	8h 120°	3h 400°	
nach 1,5h Reaktion			0,025
0,6%Pt H2440			0,25
0,3%Pt auf 20%B_2O_3/Al_2O_3	8h 120°	3h 400°	0,27
0,3%Pt auf 70%SiO_2/Al_2O_3	8h 120°	3h 400°	0,18
0,3%Pt auf Al_2O_3-1%F	8h 120°	3h 400°	0,01

Tabelle 26: Platindispersionen auf verschiedenen Oxiden

Der Vergleich der Platindispersionen des Katalysators 0,3%Pt auf Al_2O_3-0,58%Cl ohne und mit Wärmebehandlung nach dem Trocknen zeigt, daß das Tempern eine Vergrößerung der Oberfläche bewirkt, aber offensichtlich nicht über den Wert hinaus, der auf inaktivem oder säuregewaschenem Aluminiumoxid erreicht wird. Aktive Oberflächen, d.h. saure Oberflächen, bewirken offenbar eine Verkleinerung der wirksamen Platinflächen, da die Platindispersion von 0,42 (Al_2O_3-N) auf 0,27 (20%B_2O_3/Al_2O_3) und 0,18 (70%SiO_2/Al_2O_3) fällt. Ein besonderes Problem stellen fluorierte Aluminiumoxide dar. Nachdem es nicht gelungen war auf fluoriertem Aluminiumoxid eine größere Platinfläche zu erzeugen (durch Tempern, längeres Stehenlassen etc.) wurde versucht, einmal die Hexachloroplatinsäure gleichzeitig mit dem Ammoniumfluorid auf dem Aluminiumoxid abzuschneiden und zum anderen auf einen schon reduzierten Kontakt mit 0,3%Pt auf Al_2O_3-N nachträglich Ammoniumfluorid aufzubringen. Da es mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich war, die kleinen Platinflächen durch Wasserstofftitration zu bestimmen, wurden bei 10Torr Hexan-Partialdruck -um die Reaktivität möglichst weit auf das Platin zu verlagern- Reaktionen ausgeführt. Tabelle 27 zeigt die Reaktivität der drei Katalysatoren bei Einsatz von je 60mg Kontakt. Da sich nur auf dem Kontakt, der in Spalte 1 aufgeführt ist, merkliche Mengen Spaltprodukte und Methylcyclopentan bilden, sollte dieser der mit der größten Platinfläche sein. Daher wurde nur mit diesem Kontakt weitergearbeitet. Die Verringerung der Platinfläche bei nachträglicher Fluorierung zeigt, daß die kleinere Platindispersion bei steigender Acidität der Oberfläche nicht durch ein einfaches Adsorptionsphänomen zu beschreiben ist, etwa derart, daß den sauren $H_2[PtCl_6]$-Molekülen nur noch wenige basische Plätze zur Verfügung stehen, an denen sie sich adsorbieren können. Da andererseits nicht anzunehmen ist, daß eine wässrige Ammoniumfluorid-

lösung einmal auf Aluminiumoxid abgeschiedenes Platin löst, zeigt diese dritte Herstellungsmethode, daß die Platinatome zumindest bei höherer Temperatur eine große Beweglichkeit auf der Oberfläche haben müssen.

Katalysator / Produkt	0,3%Pt auf Al_2O_3-1%F (nacheinander)	0,3%Pt und 1%F auf Al_2O_3-N (miteinander)	1%F auf vorreduziertem 0,3%Pt auf Al_2O_3-N
Methan	0,09	0	,05
Äthan	0,33	0	,10
Propan	1,35	0,07	,51
i-Butan	0	0	,03
Butan	,63	0	,20
i-Penten	0	0	,03
Pentan	,42	0,05	,14
2,2-DMB	0	0	,22
Cp	0	0	0
2,3-DMP	0	,37	,39
2-MP	3,04	3,56	3,94
3-MP	2,08	2,43	2,77
Hexen-3	0,08	,08	0,08
Hexan	88,94	93,06	90,80
MCP	2,60	0,32	0,61
Benzol	,52	0	,14

Tabelle 27: Reaktivität verschiedener fluorhaltiger Platin-Aluminiumoxidkatalysatoren

Auf acider Oberfläche sollten demnach größere Metallkluster energetisch bevorzugt sein. Es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß die Verkleinerung der Oberfläche auf aciden Trägern ganz auf diesen Effekt zurückzuführen ist, da die Platinkontakte auf den protonenaktiven Trägern nach dem Muffeln zumindest teilweise reduziert waren -erkenntlich an der Schwarzfärbung dieser Kontakte. (Andererseits zeigte diese Schwarzfärbung aber auch, daß die extrem kleine Platinoberfläche auf den fluorierten Kontakten nicht durch eine Verflüchtigung des Platins z.B. als PtF_5 herrührte. Eine quantitative Pt-Bestimmung wurde allerdings nicht durchgeführt, so daß eine geringe Mengenänderung des Platins nicht auszuschließen ist.) Die kleinen Platinflächen reichten aber stets aus um das Hydrier-Dehydriergleichgewicht voll einzustellen.

Eine Verringerung der Platinfläche auf ca. 1/30 bis 1/40 reicht beim Vergleich mit einem Kontakt 0,3%Pt auf Al_2O_3-N oder bei einem Vergleich mit dem H2440 von Houdry Hüls nicht aus, um die gleiche Gesamtaktivität erklären zu können, da das fluorierte Aluminiumoxid ja etwa um den Faktor 40 aktiver ist als das Al_2O_3-N.

Beim Vergleich des platinbelegten Siliziumaluminiumoxids mit dem Boraluminiumoxid sollte die Verringerung der Platinfläche auf dem Siliziumaluminiumoxid um 30% eher zu einer geringeren als zu einer um etwa 20% erhöhten Gesamtaktivität führen. Unter der Voraussetzung, daß beide Oxide auf die Gewichtseinheit bezogen -wie beim Einsatz von n-Hexen-1 in 5.3.1. gezeigt- dieselbe Aktivität haben, würde sich der auf dem Platin gebildete Anteil an Isomerisierungsprodukten bei dem Platin-Siliziumaluminiumoxidkontakten -ausgehend von den durch Thiophenvergiftung erhaltenen Werten auf dem Platin-Boraluminiumoxidkontakt- zu etwa 40% er-

rechnen. Die Verringerung der Platinfläche allein reicht also nicht aus, um die experimantellen Ergebnisse zu erklären. Selbst nach Korrektur für das nach der Thiophenvergiftung (durch Fortfall der Reaktionen auf dem Platin) mehr zur Verfügung stehende n-Hexen errechnet sich der Isomerisierungsanteil auf dem Platin zu maximal 6%.

Demnach sollte das Siliziumaluminiumoxid nach der Platinbelegung auf die Gewichtseinheit bezogen reaktiver sein als Boraluminiumoxid und das fluorierte Aluminiumoxid müßte durch die Platinbelegung besonders viel von seiner ursprünglichen Aktivität eingebüßt haben.

Zur Bestimmung der Reaktivität der mit Platin belegten Oxide wurden Umsetzungen von Hexen-1 auf diesen Kontakten in Helium durchgeführt und die erhaltenen Reaktivitäten mit den auf den platinfreien Oxiden verglichen. Die Verwendung von Helium als Trägergas sollte sicher stellen, daß die Reaktionen auf dem Platin insbesondere durch Selbstvergiftung weitgehend unterdrückt werden. Ein solches Vorgehen führt natürlich nicht zu wirklich sauberen Meßergebnissen, denn erstens wird im Grunde der Einfluß schon völlig vergifteten Platins auf das Oxid gemessen und zweitens existiert keine vernünftige Kontrolle über das Ausmaß wie stark die einzelnen Oxide in gleichen Zeiteinheiten durch vom Platin herunterdiffundierende stärker dehydrierte Produkte deaktiviert werden. Da aber im Falle des platinbelegten Siliziumaluminiumoxids der Kontakt nach 8 Betriebsminuten aktiver als nach 2 Betriebsminuten war und sich bei allen anderen Kontakten nach 8 Betriebsminuten schon konstante Aktivität zeigte, sollten sich die Größenordnungen der Oxidreaktivitäten doch abschätzen lassen. In Tabelle 31 sind einige Isomerisierungsgeschwindigkeiten nach 8min.-Betriebsdauer der Oxide mit und ohne Platin aufgeführt.

Katalysator / Produkt	$Al_2O_3^+$ - mit 0,36%Cl		Al_2O_3-1%F		$20\%B_2O_3$-Al_2O_3		$70\%SiO_2$-Al_2O_3	
	mit 0,3%Pt	ohne Pt	mit 0,3%Pt 15mg	ohne Pt 8,22mg	mit 0,3%Pt 12,2mg	ohne Pt 12,20mg	mit 0,3%Pt 11mg	ohne Pt 11mg
2-Methylpentan	1,14	1,63	5,33	23,67	6,31	23,00	14,73	24,82
3-Methylpentan	1,10	1,57	5,22	20,24	5,70	19,57	12,68	21,03

Tabelle 31: Isomerisierungsaktivität verschiedener Oxide mit und ohne Platin bei Einsatz von Hexen-1

\+ Diese Werte sind von Höffkes übernommen

Das fluorierte Aluminiumoxid zeigt mit Platin gegenüber seiner Reaktivität ohne Platin den stärksten Reaktivitätsrückgang. Es hat nach Platinbelegung nur noch etwa 1/10 seiner Reaktivität vor der Platinbelegung. Bei den gemischten Oxiden, die vor der Platinbelegung auf die Gewichtseinheit bezogen etwa gleiche Reaktivität hatten, zeigt sich, daß das Siliziumaluminiumoxid nach der Platinbelegung etwa die doppelte Isomerisierungsaktivität besitzt wie das Boraluminiumoxid.

Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses errechnet sich für den Platin-Siliziumaluminiumoxidkontakt -ausgehend von den durch Thiophenvergiftung auf dem Platin-Boraluminiumoxidkontakt erhaltenen Produktanteilen- ein auf das Platin entfallender Produktanteil der Isomerisierung von 20% und ein auf das Oxid entfallender Produktanteil von 80%, was mit den experimentell ermittelten Werten von 6% und 94% bedeutend besser übereinstimmt, als bei alleiniger Berücksichtigung der Verringerung der Platinfläche auf dem Siliziumaluminiumoxid.

Diese hier nachgewiesene wechselseitige Beeinflussung von Metall und Oxid ist in der Literatur umstritten. Aben, Platteuw und Stouthammer (126) widersprechen nach Untersuchungen über das Hydrier-Dehydrierverhalten von Platin auf verschiedenen Trägern einer solchen wechselseitigen Beeinflussung, dagegen sprechen andere Einzelergebnisse für eine solche wechselseitige Beeinflussung der Reaktivität. So finden J. Dubien et al.(127) eine größere Hydrogenolyseaktivität von n-Butan auf Platinaluminiumsilikatkatalysatoren, wenn das Aluminium sukzessive entfernt, der Träger also immer weniger acid wird. Taylor et al. (128,129) finden ebenfalls einen Einfluß auf die Hydrogenolyse (und Hydrierung) von Äthan und Cyclopropan auf Nickelkatalysatoren in Abhängigkeit vom Träger. F. Figueras et al. (130) berichten von einer Abnahme der Dehydratisierungsaktivität eines

Aluminiumsilikats bei Platinbelegung. Die Reaktivitätsabnahme soll allerdings unabhängig von der aufgebrachten Platinmenge sein, was mit der Zentrentheorie nicht vereinbar wäre. Es fehlen jedoch in der Literatur systematische Untersuchungen, bei denen z.B. bei einem Metall die Säurestärke des Trägers sukzessive verändert wird oder bei denen verschiedene Metalle -mit unterschiedlichem elektronischen Potential- auf aciden und neutralen Trägern verglichen werden. Eventuell lohnt sich auch eine nähere Betrachtung ob die widersprüchlichen Ergebnisse, von denen in der Literatur berichtet wird, nicht damit zusammenhängen, daß Reaktionen miteinander verglichen werden, die eine unterschiedliche Aktivität des Katalysators verlangen (z.B. Hydrierung und Hydrogenolyse). Wie im Abschnitt 5.1. gezeigt wurde, reagieren z.B. Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien verschieden auf die Thiophenvergiftung. Ein Vergleich der Ionisationsenergien isolierter Platinatome (9eV) mit denen der aromatischen Verbindungen,die zur ESR-spektroskopischen Bestimmung der oxidierenden Zentren benutzt werden (6,4 bis 8,4 eV), macht einen zumindest teilweisen Elektronenübergang vom Platin zum Oxid wahrscheinlich. Tatsächlich finden F. Figueras et al. (130) auf platinbelegten Aluminiumsilikaten ein um 40% niedrigeres ESR-Signal für die Perylenadsorption, (bei einem um 20% vergrößerten TCNE-Signal), so daß gefolgert werden kann, daß sich das Platin wirklich an den oxidierenden Plätzen des Oxids abscheidet und durch den veränderten Charakter seiner Elektronenstruktur eine andere Reaktivität aufweist. Nimmt man mit Ghorbel (54) an, daß die oxidierenden Zentren mit den aciden Zentren zusammenhängen, sind die Ergebnisse der Versuche in diesem Abschnitt verständlich.

Der Ausgangspunkt der Überlegungen dieses Abschnittes war aber, daß trotz 20 bzw. 40-facher Steigerung der

Einzelreaktivitäten der Oxide die Gesamtreaktivität der mit diesen Oxiden hergestellten bifunktionellen Kontakte bei gleicher Platinmenge praktisch konstant war. Es ist gezeigt worden,daß ein aktiveres Oxid die Platindispersion herabsetzt und daß die Aktivität der Oxide vom Platin herabgesetzt wird. Es läßt sich hier -etwas spekulativ- folgender Schluß ziehen, daß bei bifunktionellen Katalysatoren eine Aktivitätssteigerung der Komponente B eine Aktivitätsverminderung der Komponente A bewirkt und umgekehrt. Die Folge ist eine nur schwer veränderbare Gesamtaktivität.

Was hat aber eine Verlagerung der Gesamtreaktion vom Platin zum Oxid für Folgen bezüglich der Selektivität und damit eventuell für die technische Anwendung?

Tabelle 32 zeigt statt der gewohnten Reaktionsraten die Produktanteile in Molprozent bei 20%-igem Umsatz. Da die Reformierreaktion ja der Gewinnung klopffester Treibstoffe dient, sind in den Spalten 5 und 6 auch noch einige Oktanzahlen aufgeführt. Es wird dabei zwischen der Research-Oktanzahl(ROZ) und der Motor-Oktanzahl (MOZ) unterschieden. Die ROZ wird in einem Einzylinderprüfmotor unter genau definierten Bedingungen bei 600 Umdrehungen pro Minute gemessen. Die MOZ wird dagegen unter schärferen Bedingungen bei 900 Umdrehungen pro Minute gemessen. Die Differenz zwischen ROZ und MOZ spiegelt somit das Verhalten eines Kraftstoffs bei Belastung des Motors wieder. Sie wird als Sensitivität des Kraftstoffes bezeichnet. In unserem Fall ist die ROZ gleich der Frontoktanzahl FOZ, die unter gleichen Bedingungen aber bei alleinigem Einsatz der Leichtsieder einer Benzinfraktion gemessen wird. Sie ist ein Maß für die Klopfneigung eines Kraftstoffs beim Beschleunigen.

Ganz allgemein gilt, daß die mehrfach verzweigten

Kontakt Substanz	0,3% Pt auf Al_2O_3	0,3% Pt auf Al_2O_3/B_2O_3 20 %	0,3% Pt auf Al_2O_3/SiO_2 70 %	0,3% Pt auf Al_2O_3 1% F	ROZ = FOZ	MOZ
1. Methan	3,59	4,61	2,44	0,19		
2. Äthan	4,36	5,52	2,01	0,37		
3. Propan	7,02	6,63	6,33	1,86		
4. Isobutan	-	-	0,24	-		
5. Butan	3,97	5,06	2,68	0,51		
6. Isopentan	-	0,55	0,58	-		
7. Pentan	5,51	7,07	2,40	0,30		
8. 2,?-DMB	0,26	0,18	1,68	1,58	92	92
9. Cyclopentan	0,70	0,97	0,29	-		
10. 2,3-DMB	0,71	0,61	1,92	5,03	104	95
11. 2-Methylpentan	24,31	24,32	35,63	49,13	73	73
12. 3-Methylpentan	15,76	17,66	25,18	34,38	75	74
13. Hexan	-	-	-	-	25	26
14. Me-C'pentan	17,90	15,58	8,81	4,13		
15. Benzol	15,42	10,76	9,05	2,18	99	91
Spaltung	15,17	19,25	17,48	1,77		
Isomerisierung	46,51	49,75	64,41	91,57		
Cyclisierung	37,98	30,78	17,98	6,48		

Tabelle 32: Produktanteile in Mol-% bei 20%-igem Umsatz von n-Hexan bei 370°C

Kohlenwasserstoffe besonders klopffest sind. Vor allem sinken ihre Oktanzahlen nicht bei Belastung. Dagegen sinken die Oktanzahlen der ebenfalls als klopffest geltenden Aromaten sehr stark bei Belastung. Ganz abgesehen von ihrer gesundheitsschädigenden Wirkung gehören die Aromaten also nicht zu den wertvollsten Bestandteilen eines Kraftstoffes.

Durch die Aktivitätssteigerung der oxidischen Komponente ist aber gerade eine Verringerung des Aromatenanteils und eine Steigerung des Anteils insbesondere der hochklopffesten mehrfach verzweigten Kohlenwasserstoffe erreicht worden wie eine Betrachtung der Tabelle 32 von links nach rechts zeigt. Bei dem fluorierten Pt-Al_2O_3-Kontakt kommt aufgrund der stark verkleinerten Platinfläche eine besonders geringe Spaltaktivität hinzu. Die Selektivität bifunktioneller Kontakte wird also überwiegend -bei gleicher Platinmenge- durch die Oxidkomponente gesteuert.

6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch selektive Vergiftung eines kommerziellen bifunktionellen Kontaktes bei verschiedenen Reaktionstemperaturen konnte gezeigt werden, daß der oxidischen Komponente mit zunehmender Reaktionstemperatur steigende Bedeutung zukommt. Cyclisierung und Isomerisierung sollten danach bei technischen Reaktionstemperaturen fast ausschließlich auf dem Oxid ablaufen.

2. Die schnelle Abnahme der Cyclisierungsgeschwindigkeit von Hexen-1 beim Einbau von SiO_2 bzw. B_2O_3 in das Al_2O_3-Gitter zeigt, daß die Cyclisierung auf ganz bestimmten Zentren des γ-Al_2O_3 abläuft. Da die Cyclisieraktivität bei den gemischten Kontakten parallel zur Vergiftbarkeit der Kontakte mit Wasser verläuft, ist es sehr wahrscheinlich, daß die Cyclisierung auf Lewissäureplätzen abläuft, die bestimmten Defektstellen zuzuordnen sind.

3. Isomerisierung und Spaltung laufen - allerdings mit unterschiedlichen Selektivitäten - sowohl auf Lewissäureplätzen als auch auf Brönstedzentren ab.

4. Bei gleichem Hydratisierungsgrad zeigen Aluminiumoxide, die vorher unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen ausgesetzt waren, stark unterschiedliche Reaktivitäten. Mit steigender Calcinierungstemperatur sinkt die BET-Oberfläche schneller als die Zahl der reaktiven Zentren auf der Oberflächeneinheit. Im Produktgemisch wächst der Anteil der Isomerisierung, während Spalt- und Cyclisierungsanteil sinken.

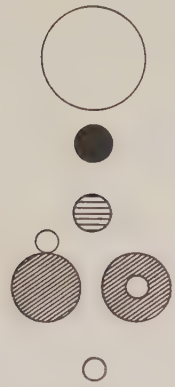
5. Aluminiumoxide unterschiedlichen Hydratisierungsgrades zeigen dagegen bei höheren Ausheiztemperaturen erhöhte Spaltaktivität. Die Selektivität unterscheidet sich dabei stark von protonenaktiven Kontakten. Die Dehydratisierung führt besonders bei Ausheiztemperaturen oberhalb 600°C zu irreversiblen Veränderungen der Oberfläche.

6. Bei Temperaturen oberhalb 550°C lassen sich auf Aluminiumoxid mit Wasserstoff aktive Zentren erzeugen, die zu einer erhöhten Reaktivität, insbesondere Spaltaktivität führen. Sauerstoff vergiftet (oxidiert) diese Zentren wieder und kann selber in stark aktivierter Form gebunden werden.

7. Durch den Einsatz aller C_6-Olefine konnte ein vollständiges Reaktionsschema für die Umsetzung von Olefinen auf Aluminiumoxid aber auch für die Reformierreaktion von Alkanen auf dem Pt-Al_2O_3-Kontakt erstellt werden. Bei der Bestimmung der Partialdruckabhängigkeit der Reaktionen zeigten sich Hinweise auf eine Aktivitätsverteilung der Zentren auf Aluminiumoxid. Diese Zentren zeigen allerdings keine unterschiedliche Adsorptionsaktivität für verschiedene Kohlenwasserstoffe.

8. Versuche mit bifunktionellen Katalysatoren, deren Gesamtaktivität etwa gleich war, deren Einzelkomponenten aber unterschiedliche Aktivitäten aufweisen, machten eine Wechselwirkung Metall-Träger wahrscheinlich. Durch Vergiftungsexperimente an diesen Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß die Selektivität bifunktioneller Katalysatoren sich durch die Wahl und Vorbehandlung der oxidischen Komponente steuern läßt.

BEDEUTUNG DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN



O^{2-} - Anion

Al^{3+} - Kation in oktaedrischer Lage

Mg^{2+} - Kation in tetraedrischer Lage

OH - Gruppen

Protonen auf O^{2-} - Anionen
(tiefliegende OH - Gruppe)

2,2-DMB	2,2-Dimethylbutan
Cp	Cyclopentan
2,3-DMB	2,3-Dimethylbutan
2-MP	2-Methylpentan
3-MP	3-Methylpentan
MCP	Methylcyclopentan

LITERATURVERZEICHNIS

1. J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1978)
2. C.L. Thomas, Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York (1970)
3. F.G. Ciapetta, D.N. Wallace, Catal. Rev. 5 (1), 67-158 (1971)
4. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 517 ff
5. V. Haensel, U.S. Patente 2 479 109 und 2 479 110 (1949)
6. P.B. Weisz, Proc. II. Intern. Congr. Catalysis 1, 937-952 Editions Technics, Paris (1961)
7. P.B. Weisz, Adv. Catalysis 13, 137-190 (1962)
8. J.R. Anderson, B.G. Baker, Nature 187, 937 (1960)
9. J.H. Sinfelt, H. Hurwitz, R.A. Shulman, J.Phys. Chem. 64, 1559 (1960)
10. A.A. Balandin, Adv. Cat. 10, 118 (1955)
11. J.E. Germain, Cat. Conv. of Hydrocarbons, Academic Press, London 1969, S. 108
12. J.H. Sinfelt, H. Hurwitz, J.C. Rohrer, J. Catalysis 1, 481-483 (1962)
13. G.L. Lester, J. Catalysis 13, 187-192 (1969)
14. Y. Barron, G. Maire, J.M. Müller, F.G. Gault, J. Catalysis 5, 428-446 (1966)
15. R.L. Smith, P.A. Naro, A.J. Silvestri, J. Catalysis 20, 359-366 (1971)
16. F.M. Dautzenberg, F.C. Platteuw, J. Catalysis 19, 41 (1970)
17. B.H. Davis, P.B. Venuto, J. Catalysis 15, 363 (1969)
18. B.H. Davis, J. Catalysis 23, 340 (1971)
    42, 376 (1976)

19. N.S. Kozlov, E.F. Ivan'kovich, A.F. Volkodatov, G.A. Zhizhenko, Kin. Catal. 14 (6), 1367 (1973)
20. A.J. Silvestri, P.A. Naro, R.L. Smith, J. Catalysis 14, 386-388 (1969)
21. H. Höffkes, Dissertation, Universität Düsseldorf (1977)
22. H. Pines, W.O. Haag, J. Am. Chem. Soc. 82, 2471 (1960)
23. A.P. Bolton, M.A. Lanewala, J. Catalysis 18, 1 (1970)
24. Y. Barron, J. Catalysis 2, 152, 1953
25. G. Maire, G. Ploudy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, J. Catalysis 4, 556-569 (1965)
26. C. Corroleur, S. Corroleur, F.G. Gault, J. Catalysis 24, 385-400 (1972)
27. C. Corroleur, D. Tomanova, F.G. Gault, J. Catalysis 24, 401-416 (1972)
28. J.H. Sinfelt, J.C. Rohrer, J. Phys. Chem. 65, 2272 (1961)
29. J.H. Sinfelt, J.C. Rohrer, J. Phys. Chem. 66, 1559 (1962)
30. J.H. Sinfelt, Adv. Catal. 23, 91 (1973)
31. F.G. Ciapetta, J.B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953)
32. J.H. Sinfelt, Advances Chem. Eng. 5, 37-74 (1964)
33. H. Wiesner, Dissertation, Technische Universität Clausthal (1972)
34. Rossini F.D., "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds" Carnegie Press, Pittsburgh (1953)
35. M. Boudart, Adv. in Cat. 20, 153
36. C. Bolivar et al., J. Catalysis 39, 249-259 (1975)
37. S.E. Wanke, P.C. Flynn, Catal. Rev. 12, (1), 93-135 (1975)

38. E.I. Gil'debrand, End. Chem. Eng. 6, 449 (1966)
39. A.D.O. Cinneide, J.K.A. Clarke, Catal. Rev. 7 (2), 213-232 (1972)
40. P. Ratnasamy, A.J. Leonard, L. Rodrique und J.J. Fripiat, J. Catalysis 29, 374-384 (1973)
41. P. Sabatier "Die Katalyse in der organischen Chemie", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1914
42. P. Sabatier und E.E. Reid, Catalysis in Organic Chemistry, van Norstrand, Princeton, New Jersey 1922
43. H. Knözinger und P. Ratnasamy, Cat. Rev.-Sci. Eng. 7 (1), 31-70 (1978)
44. H. Pines, W.O. Haag, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2471 (1960)
45. H. Pines, C.N. Pillai, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2401 (1960)
46. H. Pines, C.N. Pillai, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3274 (1961)
47. H. Pines, C.N. Pillai, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3270 (1961)
48. F. Figueras Roca, L. de Mourgues und Y. Trambouze, J. Catalysis 14, 107-113 (1969)
49. H. Knözinger, H. Stolz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 1056 (1974)
50. M.P. Rosynek, W.D. Smith, J.W. Hightower, J. Catal. 23, 204 (1971)
51. M.P. Rosynek, J.W. Hightower, Proc. Int. Congr. Catal. 5th, Palm Beach, 1972, 2, 851 (1973)
52. P.C. Saunders, J.W. Hightower, J. Phys. Chem. 74, 4323 (1970)
53. M.P. Rosynek, J. Phys. Chem. 79, 1280 (1975)
54. A. Ghorbel, C. Hoang-Van, S.J. Teichner, Bull. Soc. Chem. Fr., 437 (1972)
55. A. Corado, A. Kiss, H. Knözinger, H.D. Müller, J. Catal. 37, 68 (1975)

56. G. Perot, M. Guisnet, R. Maurel, J. Catalysis 41, 14 (1976)
57. D.S. MacIver, H.H. Tobin, R.T. Barth, J.Catalysis 2, 485-497 (1963)
58. D.S. MacIver, W.H. Wilmot, J.M. Bridges, J. Catalysis 3, 502-511 (1964)
59. B.C. Lippens, J.J. Steggerda in"Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts" (B.G. Linsen, ed.), Academic Press, New York 1970, p. 171
60. A.J. Léonard, P.N. Semaille, J.J. Fripiat, Proc. Br. Ceram. Soc., 103, (1969)
61. J.B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 211, 220, 231 (1965)
62. M. Zamora, A. Cordoba, J. Phys. Chem., 82, 584 (1978)
63. H. Saalfeld, B.B. Mehrota, Naturwissenschaften 53, 128
64. F. Weinstrauch, Dissertation, Universität Düsseldorf 1977
65. A. Zachos, Dissertation, Universität Düsseldorf 1980
66. J. Dewing, G.T. Monks, B. Goull, J. Catalysis 44, 226-235 (1976)
67. H. Knözinger, H. Krietenbrink, P. Ratnasamy 48, 436 (1977)
68. J. Dewing, G.T. Monks, B. Goull, J. Catalysis 48, 440, (1977)
69. K. Tanabe, Solid Acids and Bases, Academic Press, New York (1970)
70. H.A. Benesi, J. Am. Chem. Soc., 78, 5490 (1956)
J. Phys. Chem., 61, 970 (1967)
71. K. Shibata et al., Bull. Chem. Soc. Japan 46, 2986 (1973)
72. W. Skupinski, St. Malinowski, J. Mol. Catalysis 4, 95 (1978)
73. K. Tanabe et al., Bull. Chem. Soc. Japan 47, 1064 (1974)
74. Y. Izumi, T. Shiba, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1797 (1964)

75. H.P. Leftin, W.K. Hall, Proc. Intern. Congr. on Catalysis 2nd, Paris, No. 65 (1960)
76. A.E. Hirschler, J.O. Hudson, J. Catalysis, 3, 239-251 (1964)
77. H. Knözinger, Adv. Catalysis 25, 184-271 (1976)
78. Th. R. Hughes, H.M. White, R.J. White, J. Catalysis 13, 58-64 (1969)
79. T.V. Antipina, O.V. Bulgakov, A.V. Uvarov, Proc. Intern. Congr. on Catalysis 4th, Moscow (1968) No. 77, 376
80. M. Tanaka, S. Ogasawara, J. Catalysis 25, 111 (1972)
81. P.J. Hendra et al., J. Phys. Chem. 78, 300 (1974)
82. R. Covini, V. Fattore, N. Giordano, J. Catalysis 7 126 (1967)
83. F. Fedorynska et al., J. Coll. Interface Science 69, 469 (1979)
84. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase 3, (1), 142, B.I. Hochschultaschenbücher, Bibl. Institut, Mannheim (1969)
85. U. Köhler, private Sammlung der Retentionsindices von Kohlenwasserstoffen auf Squalen
86. G.F. Friedhofen, Dissertation, Technische Universität Clausthal (1970)
87. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase 3 (2), 262, B.I. Hochschultaschenbücher, Bibl. Institut, Mannheim (1969)
88. C. Wagner, Z. phys. Chem. 193, 1 (1943)
89. R.L. Gorring, A.J. DeRosset, J. Catalysis 3, 341 (1964)
90. G.M. Schwab, Ang. Chemie 67, 433 (1955)
91. J. Freel, J. Catalysis 25, 139-148 (1972)
92. J. Freel, J. Catalysis 25, 149-160 (1972)
93. J.H. Lunsford, L.W. Zingery, M.P. Rosynek, J. Catalysis 38, 179 (1975)
94. H.P. Boehm, Disc. of. Faraday Soc., Surface Chemistry of oxids, 264 (1971)

95. M. Sato et al., J. Catalysis 7, 342 (1967)
96. V.C.F. Holm, A. Clark, J. Catalysis 2, 16 (1963)
97. Y. Amenomiya, R.J. Cvetanović, J. Catalysis 18, 329 (1970)
98. H. Schulz, J. Weitkamp, H. Eberth, Proc. 5th Intern. Congress on Catalysis, Miami (1972) No. 88
99. J.N. Finck, A. Clark, J. Catalysis 19, 292 (1970)
100. W.L. Callender, S.G. Brandenberger, W.K. Meerbott, Proc. 5th Intern. Congress on Catalysis, Miami, Nr. 91 (1972)
101. H. Pines, J. Manassen, Adv. in Catalysis 16, 49 (1966)
102. D.M. Brouwer, H. Hogeveen, Rec. Trav. Chem. 89, 211 (1970)
103. R.L. Smith, P.A. Naro, A.J. Silvestri, J. Catalysis 20, 350 (1971)
104. S.G. Brandenberger, W.L. Callender, W.L. Meerbott, J. Catalysis 42, 282 (1976)
105. K. Matsuura, A. Suzuki, M. Itah, J. Catalysis 23, 395 (1971)
106. E. Baumgarten, A. Zachos, unveröffentlichte Ergebnisse
107. J. Weitkamp, Erdöl und Kohle 31, 13 (1978)
108. Flockhart, J.A.N. Scott, R.C. Pink, Trans. Faraday Soc. 62, 730 (1966)
109. N.Y. Chen, W.E. Garwood, J. Catalysis 50, 252-257 (1977)
110. D.B. Losee, J. Catalysis 50, 545 (1977)
111. G.A. Mills, S. Weller, S.G. Hindin, Z. für Elektrochemie 60, 823 (1956)
112. W.A. Weyl, Trans. N.Y. Acad. Sci. (II) 12, 245 (1950)
113. V.C.F. Holm, R.W. Blue, Ind. Eng. Chem. 43, 501 (1951), 44, 100 (1952)
114. T.M. French, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. 74, 2489 (1970)
115. J.G. Larson, W.K. Hall, J. Phys. Chem. 69, 3080 (1965)

116. W.O. Haag, H. Pines, J. Am. Chem. Soc. 82, 2480 (1960)
117. D. Ballivet, D. Barthomeuf, Y. Trambouze, J. Catalysis 26, 34 (1972)
118. G.A. Olah, Ang. Chemie 85, 183 (1973)
119. H. Höffkes, unveröffentlichte Ergebnisse
120. E. Baumgarten, F. Weinstrauch, Spectrochimica Acta 35 A, 1323 (1979)
121. A.J. DeRosset, C.G. Finstrom, C.J. Adams, J. Catalysis 1, 235 (1962)
122. J.E. Benson, M.J. Boudart, J. Catalysis 4, 704 (1965)
123. D.E. Mears, R.C. Hansford, J. Catalysis 9, 125 (1967)
124. G.R. Wilson, W.K. Hall, J. Catalysis 17, 190 (1970)
125. J. Prasad, K.R. Murthy, P.G. Menon, J. Catalysis 52, 515-520 (1978)
126. P.C. Aben, J.C. Platteuw, B. Stouthammer, Int. Congr. on Catal. 4th, Moscow (1968), No. 31
127. J. Dubien, L. De Mourgues, Y. Trambouze, Bull. Soc. Chem. France, 1967, 114
128. W.F. Taylor, D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, J. Catalysis 4, 374 (1965)
129. W.F. Taylor, D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem. 68, 2962 (1964)
130. F. Figueras, B. Mencier, L. De Mourques, C. Naccache, Y. Trambouze, J. Catalysis 19, 315-321 (1970)
131. D.M. Brouwer, Rec. Trav. Chim. 87, 702 (1968

Lebenslauf

Detlef Hollenberg, An der Icklack 2, 4000 Düsseldorf 1
Geburtsdatum : 4.7.1952
Geburtsort : Duisburg
Familienstand : verheiratet seit 10.1.1974, 1 Kind

Werdegang:

1958 - 1962	Volksschule in Duisburg und Düsseldorf
1962 - 1968	Werner von Siemens Realschule, Düsseldorf
1968 - 1971	Chemielaborantenlehre bei der Firma Henkel, Düsseldorf
1969 - 1972	Besuch eines Abendgymnasiums zur Vorbereitung auf das Abitur
1971 - 1972	Anstellung bei der Firma Henkel & Cie. in der Abteilung für phys. chem. Analytik
1972 - 1974	Studium an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Vordiplom in Chemie
1974 - 1977	Studium an der Universität Düsseldorf, Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie
1977 - 1980	Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Angewandte physikalische Chemie

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen